JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWEIUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWEIUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 44.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des vierundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(30. Juni 1891.)

Seite

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.

IV. R. Schmitt und H. Hähle: Ueber Brenzcatechincarbonsäuren 1

V. H. Hähle: Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenoldicarbonsäuren 5

VI. P. Otto: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrine 15

R. Schneider: Ueber das Wismuth des Handels und das gereinigte Wismuth, nebst einigen Bemerkungen über das Atomgewicht dieses Metalles 23

S. M. Jörgensen: **Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen.**

IX. Ueber die Luteorhodiumsalze 48

Derselbe: Ueber saure Luteo- und Roseonitrate 63

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XC. C. Willgerodt und L. Ellon: Beiträge zur Kenntniss von Nitrohalogenhydrazo- und Nitrosohalogenazoverbindungen 67

XCI. Ad. Claus und W. Neukranz: Ueber die Oxydation der gemischten fettaromatischen Ketone durch Kaliumpermanganat-Kali 77

XCII. Ad. Claus und R. Wehr: Zur Kenntniss der p-Tolylessigsäure 85

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

8. Th. Curtius: Nomenclatur von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten 96
9. Th. Curtius: Ueber Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2 . H_2SO_4$ 101

R. E. Schmidt und L. Gattermann: Ueber Oxyderivate des Alizarinblaus 103

Ad. Claus: Ueber die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureäther mit Zink 110

Drittes Heft.

(18. Juli 1891.)

A. Michael: Zur Kenntniss der Laevulinsäure und des Acetondiessigsäuredilaktons 113

M. Krüger: Nachtrag zum Pyridinbetaïn 130

W. Vaubel: Ueber die Ring- und Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen 137

M. Fileti: Ueber die Constitution des Cymols 150

H. O. G. Ellinger: Der Concentrationsgrad von Lösungen, bestimmt durch das Brechungsvermögen 152

Derselbe: Optische Analyse von Butterfett 157

N. Tscherwen-Iwanoff: Ueber polymenes Trichloracetonitril 160

Viertes und fünftes Heft.

(7. August 1891.)

Th. Curtius und K. Thun: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und Orthodiketone 161

Dieselben: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin und auf Phenole 187

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

10. Th. Curtius und F. Rauterberg: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzophenon 192

Al. Faworsky: Isomerisationserscheinungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 208

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCIII. P. Heermann: Ueber Nitroderivate des α-Naphtoläthyläthers 238

Nic. Teclu: Zur Kennzeichnung der Flamme 246

H. O. G. Ellinger: Optische Bestimmung der Albuminmenge im Harn 256

Sechstes, siebentes und achtes Heft.

(26. September 1891.)

Seite

G. Wagner: Zur Oxydation gemischter Monocarbonylketone der aliphatischen Reihe 257

Derselbe: Zur Oxydation tertiärer Alkohole 308

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCIV. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie 312

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

25. Abhandlung. F. Stohmann u. Langbein: Ueber den Wärmewerth der Nahrungsbestandtheile und deren Derivate 336

A. Michael: Bemerkung zu der Abhandlung von Ad. Claus: „Ueber die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureester mit Zink“ 399

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

11. A. Heuser und C. Stoehr: Ueber methylirte Dipyridyle (II. Abhandlung) 404

A. Classen: Entgegnung 411

O. Widman: Zur Geschichte der Umlagerungen der Propylgruppe 414

A. Stewart: Ueber einige Thioderivate des o-Amidobenzamids (vorläufige Mittheilung) 415

Neuntes und zehntes Heft.

(9. November 1891.)

Uetersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

VI. E. Franke: Ueber die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-Amidobenzamid 417

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

XCV. Ad. Claus und H. Howitz: Einwirkung von Brom auf p- und o-Oxychinolin 433

XCVI. C. Willgerodt und E. G. Mühe: Ueber Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- und Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-m-chlorphenylhydrazine und Derivate derselben 451

XCVII. K. Elbs: Ueber Paranthracen 467

Seite

M. Wildermann: Ueber eine Methode zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen 470

D. S. Hector: Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Thioharnstoffe 492

R. Schneider: Ueber zwei neue Selenosalze 507

Erklärung (Ad. Claus) 513

Elftes und zwölftes Heft.

(11. December 1891.)

M. Schmidt: Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf Isonitrosoverbindungen. (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer) 513

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

12. Th. Curtius und L. Pflug: Darstellung von secund. asymm. Hydrazinen durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf Hydrazinhydrat 535

13. Th. Curtius und H. Lang: Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe N_2 544

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.

7. P. S. Burns: Zur Kenntniss der dimolecularen Nitrile 568

8. H. Thiesing: Ueber Methylendibenzamid und analoge Verbindungen 570

9. H. Fleischhauer: Ueber die Condensation von Cyaniden mit Estern 571

W. Vaubel: Berichtigung 572

Register 573

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.

IV. Ueber Brenzcatechincarbonsäuren;

von

R. Schmitt und H. Hähle.

Die Einführung einer Carboxylgruppe in Resorcin und Brenzcatechin gelingt bekanntlich ziemlich leicht durch Erhitzen dieser Phenole mit Ammoncarbonat oder Kaliumdicarbonat, zur Ueberführung derselben in die Dicarbonsäuren bedarf es hingegen der Einwirkung von stark gepresster Kohlensäure bei hoher Temperatur auf die Alkaliphenolate.

Von den drei Dioxybenzolen ist für diese Reaction das Brenzcatechin das geeignetste, schwierig verläuft dieselbe beim Hydrochinon, und Resorcin bildet dabei eigenartige, rothgefärbte Nebenprodukte. Ueber den Verlauf der Processe bei den beiden letzteren sind Untersuchungen im hiesigen Laboratorium im Gang, deren Resultate demnächst mitgetheilt werden.

Von den Natriumsalzen der drei Dioxybenzole ist das des Brenzcatechins am empfindlichsten gegen die Luft. Es schwärzt sich momentan, wenn man es nicht in indifferenter Atmosphäre darstellt. Im letzteren Fall erhält man es als weisses, in Alkohol und Aether unlösliches, aber in Wasser leicht lösliches Pulver, das im Wasserstoffstrom bis 220° unzersetzt erhitzt und so zur absoluten Trockne gebracht werden kann.

Unterwirft man das trockne Natriumsalz der Einwirkung von wasserfreiem Kohlendioxyd unter hohem Druck bei gewöhnlicher Temperatur, so absorbirt es sofort 2 Mol. Kohlensäure unter Bildung von orthophenylenkohlensaurem Natrium;

so nahmen z. B. 31,5 Grm. Brenzcatechinnatrium 17,9 Grm. Kohlensäure statt 18,0 Grm. auf. Das o-phenylenkohlensaure Natrium setzt sich beim längeren Erhitzen in einem Autoklaven, in dem sich gepresste Kohlensäure befindet, auf 120° bis 140° in das Natriumsalz der Brenzcatechinmonocarbonsäure um. Ueberschreitet man diese Temperatur und erhitzt unter denselben Verhältnissen auf ca. 210° 8 Stunden lang, so hat sich das schneeweisse Brenzcatechinnatrium in das gelblich getärbte Salz der Brenzcatechindicarbonsäure quantitativ umgesetzt. Bei Temperaturen, die zwischen 140° und 210° liegen, bilden sich die beiden Säuren, und zwar steigert sich die Menge der gebildeten Dicarbonsäure entsprechend der Temperaturzunahme. Es vollzieht sich demnach die Reaction in drei Phasen:

I. $C_6H_4\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + 2CO_2 = C_6H_4\begin{matrix}OCOONa\\OCOONa\end{matrix}$ bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck.

II. $C_6H_4\begin{matrix}OCOONa\\OCOONa\end{matrix}$ bei 140° in $C_6H_3\begin{cases}OCOONa\\OH\\COONa\end{cases}$.

III. $C_6H_3\begin{matrix}OCOONa\\OH\\COONa\end{matrix}$ bei 210° in $C_6H_2\begin{cases}OH\\COONa\\OH\\COONa\end{cases}$.

Da die Monocarbonsäure leicht löslich in Wasser, die Dicarbonsäure hingegen unlöslich ist, so lassen sich beide Säuren durch Umkrystallisiren leicht und vollständig trennen. Die Monocarbonsäure schmilzt bei 204°, gleich wie die o-Dioxybenzoësäure, welche R. Miller[1]) durch Erhitzen von Brenzcatechin mit kohlensaurem Ammon und Wasser auf 140° und durch Schmelzen von m-Jodsalicylsäure mit Kali darstellte. Dieselbe wurde noch zur weiteren Charakterisirung in den Aethylester vom Schmelzpunkt 63°—64° übergeführt.

Die Brenzcatechindicarbonsäure:

$$C_6H_2\begin{matrix}(OH)_2\\(COOH)_2\end{matrix}$$

bildet nach wiederholtem Unkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle oder Zinnchlorür feine, farblose Nädel-

[1]) Ann. 220, 116.

chen, die gehäuft einen schwach gelblichen Schein besitzen, der nicht zu entfernen war. Aus Alkohol krystallisirt sie wasserfrei in gelben Blättchen. Sie löst sich schwer in heissem, nur spurenweise in kaltem Wasser, ebenfalls schwer löslich ist sie in Chloroform, hingegen leichter in Alkohol und Aether. Alle Lösungen zeigen eine tiefblaue Fluorescenz. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Säure nicht. Die aus wässriger Lösung krystallisirenden Nädelchen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie über Schwefelsäure nicht, wohl aber bei 110° verlieren. Die Säure schmilzt bei 290° unter Kohlensäureabspaltung, ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchloridsolution tief indigoblau gefärbt, durch Bleizuckerlösung tritt eine gelbe Färbung ein.

Analytische Belege.

0,2773 Grm., aus Wasser krystallisirt, lieferten bei der Verbrennung 0,4514 Grm. CO_2 = 44,39 % C und 0,1070 Grm. H_2O = 4,29 % H.

2,6749 Grm. verloren bei 115° 0,2289 Grm. H_2O = 8,54 %.

0,2618 Grm., aus Alkohol krystallisirt, lieferten 0,4660 Grm. CO_2 = 48,55 % C und 0,0805 Grm. H_2O = 3,4 % H.

$C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$ + aq. verlangt:		Gefunden:
C	44,44	44,39 %
H	3,70	4,29 „
aq.	8,33	8,54 „.

$C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$ enthält:		Gefunden:
C	48,48	48,55 %
H	3,03	3,40 „.

Das Natriumsalz lässt sich direct, wie es sich in dem Autoklaven bildet, durch Umkrystallisiren rein darstellen. Es krystallisirt in farblosen, aber stark blau fluorescirenden Prismen, die concentrisch gruppirt sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Salz löst sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol.

0,3211 Grm. verloren bei 110° 0,0406 Grm. = 12,64 % H_2O.

0,2814 Grm., getrocknet bei 110°, lieferten 0,1629 Grm. Na_2SO_4 = 18,76 % Na.

Die Formel $C_6H_2(OH)_2(COONa)_2$ + 2aq. verlangt 22,94 % H_2O.

Das wasserfreie Salz verlangt 19,00 % Na.

Das Barytsalz, welches durch Chlorbaryum aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze gefällt wird, ist selbst im heissen Wasser schwer löslich; es krystallisirt aus letzterem in büschelförmig verwachsenen, farblosen Prismen.

Das Silbersalz fällt ebenfalls aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze bei Zusatz von Silbernitrat als amorpher, weisser Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser unter starker Schwärzung zersetzt.

0,51153 Grm. lieferten 0,2718 Grm. = 52,70% Ag.
Die Zusammensetzung $C_6H_2(OH)_2(COOAg)_2$ verlangt 52,43% Ag.

Bleisalz. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt Bleizuckersolution das basische Salz als gelben, amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

0,5530 Grm. lieferten 0,5550 Grm. $PbSO_4$ = 68,55% Pb.

$$C_6H_2O_2Pb\begin{matrix}COO\\ \\ COO\end{matrix}Pb$$ verlangt 68,1% Pb.

Beim Fällen der wässrigen Lösung der freien Säure durch Bleiacetat (mit Bleinitratsolution tritt keine Fällung ein) entsteht ebenfalls ein gelber Niederschlag, der aus einem molekularen Gemenge von neutralem und basischem Salz besteht.

0,5865 Grm. lieferten 0,5293 Grm. $PbSO_4$ = 61,6% Pb; ein Gemenge

$$C_6H_2O_2Pb\begin{matrix}COO\\ \\ COO\end{matrix}Pb + C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}COO\\ \\ COO\end{matrix}Pb$$ verlangt 61,42% Pb.

Die wässrigen Lösungen aller Salze sind ausgezeichnet durch eine schöne blaue Fluorescenz.

Der Dimethylester, in gewöhnlicher Weise aus dem Silbersalz gewonnen, krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, die bei 145° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, aber flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, sowie Aether mit blauer Fluorescenz.

0,1778 Grm. lieferten 0,3442 Grm. CO_2 = 52,81% C und 0,0785 Grm. H_2O = 4,89% H.
Aus der Formel $C_6H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$ berechnen sich 53,09% C und 4,42% H.

Der Diäthylester krystallisirt in farblosen, prismatischen Tafeln und zeigt dieselben Lösungsverhältnisse und Fluorescenzerscheinungen wie der Methylester; sein Schmelzpunkt liegt bei 89°—90°.

Da bei der Synthese der Phenolmonocarbonsäuren aus den Alkaliphenolaten durch Einwirkung von Kohlendioxyd unter starkem Druck und bei hoher Temperatur stets das

eintretende Carboxyl in die Orthostellung zum Hydroxyl tritt, so werden auch bei den Dioxybenzolen, sobald die beiden Orthostellungen neben den Hydroxylen frei sind, diese bei der Synthese der Dicarbonsäure durch die Carboxyle besetzt werden, also letztere in diesem Falle in die Parastellung treten. Die Brenzcatechindicarbonsäure ist hiernach die bis jetzt noch nicht bekannte Orthodioxyterephtalsäure und isomer mit der von Herrmann[1]) aus den Succinylobernsteinsäureestern und neuerdings im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Kohlensäure auf Hydrochinonkalium dargestellten Paradioxyterephtalsäure. Sie unterscheidet sich von letzterer Säure wesentlich durch die physikalischen Eigenschaften, sowie auch durch die verschiedenen Eigenschaften der Salze und Ester. Die Strukturformel der Brenzcatechindicarbonsäure ist demnach:

$$C_6H_2\begin{matrix}COOH\ (1)\\OH\ (2)\\OH\ (3)\\COOH\ (4)\end{matrix}.$$

V. Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenoldicarbonsäuren;

von

H. Hähle.

Die bekannte Kolbe'sche Salicylsäuresynthese — Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumphenolat bei gewöhnlichem Druck und höherer Temperatur — hat Ost[2]) dahin erweitert, dass er durch Erhitzen von basisch salicylsaurem Natrium, resp. einem Gemenge dieses Salzes mit der entsprechenden Kaliumverbindung in einem Kohlensäurestrome auf 300°—400° noch eine, beziehentlich zwei Carboxylgruppen in den Benzolkern einführte. Diese Untersuchungen führten zur Darstellung der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure und der Oxytrimesinsäure. Benachbarte Oxyisophtalsäuren konnten nach diesem Verfahren nicht erhalten werden.

---

[1]) Ann. Chem. 211, 337.
[2]) Dies. Journ. [2] 14, 93 u. 15, 301.

Diese Versuche wiesen darauf hin, dass das basisch salicylsaure Natrium bei höheren Temperaturen in seinem Verhalten gegen Kohlendioxyd sich analog dem Phenolkalium verhält und aus diesem Grunde die neu eintretende Carboxylgruppe in die Parastellung zum Hydroxyl gedrängt wird. Erst wenn letztere besetzt ist, erfolgt eine Substitution der zweiten Orthostellung vom Phenolhydroxyl aus leichter, weswegen bei den Ost'schen Versuchen vorzugsweise Oxytrimesinsäure entstand.

Es schien nun interessant klarzulegen, wie die Reaction verlaufen würde, wenn das Carboxyl der Salicylsäure nicht durch Neutralisation mit einer anorganischen Basis, sondern durch Esterification für die Einwirkung der Kohlensäure gewissermassen ausser Cours gesetzt würde.

Die Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten der Hydroxylgruppe im Phenol und im Gaultheriaöl erkennend, hatte bereits Graebe[1]) die Ueberführung des Salicylsäuremethylesters in eine Oxyphtalsäure, aber ohne Erfolg versucht und dabei constatirt, dass die beabsichtigte Reaction an der Umlagerung des natriumsalicylsauren Methylesters in methylsalicylsaures Natrium scheitert.

Lässt man aber auf die Natriumverbindung des Gaultheriaöles das Kohlendioxyd nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern im Sinne der Schmitt'schen Salicylsäuresynthese[2]) unter erhöhtem Druck bei höherer Temperatur wirken, so gelingt die Darstellung der benachbarten, von Reimer und Tiemann[3]) zuerst beschriebenen, aus der entsprechenden Aldehydosalicylsäure durch Oxydation erhaltenen benachbarten Oxyisophtalsäure in glattester Weise. Ebenso lassen sich die Natriumsalze der Ester der Meta- und Paraoxybenzoësäure in die entsprechenden Oxybenzoldicarbonsäuren überführen.

I.

Salicylsäuremethylester-Natrium.

150 Grm. Gaultheriaöl wurden in der gleichen Menge 96% Alkohol gelöst und mit einer entsprechenden Menge

[1]) Ann. Chem. 142, 327.
[2]) Dies. Journ. [2] 31, 407.
[3]) Ber. 10, 1570.

titrirter Natronlauge, die ebenfalls mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt war, unter Umrühren vereinigt. Die Ingredienzien sind vor ihrer Mischung auf ca. 0° abzukühlen, da bei ihrem Zusammenbringen ohne diese Vorsicht eine so lebhafte Erwärmung eintritt, dass eine nicht unbeträchtliche Menge des Salicylsäuremethylesters verseift wird. Bei diesen Vorsichtsmassregeln erstarrt das Flüssigkeitsgemisch nach kurzem Umrühren sehr rasch zu einer blendend weissen, aus feinen, weissen Schuppen bestehenden Krystallmasse, die so fest wird, dass sie sich kaum noch bewegen lässt. Die Temperatur steigt bei dieser Operation von 0° auf ca. 23°. Nach einigem Stehen rührt man die Salzmasse mit Alkohol und Aether an, filtrirt und presst so lange zwischen Filtrirpapier auf einer guten Backenpresse den Salzkuchen ab, bis er feste, schiefrige Massen bildet, die sich bequem an der Luft pulvern lassen.

Das gaultheriasaure Natrium ist fast gar nicht hygroskopisch, blendend weiss und kann bei ca. 140° im Vacuum zur staubigen Trockne gebracht werden. Hierbei spalten sich immer geringe Mengen Gaultheriaöl ab. Eine Probe des wasserfreien Salzes scheidet beim Ansäuern reines Gaultheriaöl ab, so dass also eine Verseifung ausgeschlossen ist. Die Ausbeute betrug 153 Grm. absolut trocknes Salz.

Einwirkung von CO_2 auf Natriumsalicylsäuremethylester.

150 Grm. absolut trocknes Natriumsalz des Gaultheriaöls wurden mit überschüssiger Kohlensäure im Autoklaven ca. 24 Stunden auf 150° gehalten. Die Zunahme desselben betrug 19 Grm., d. i. 50% der für die Aufnahme von einem Molekül CO_2 verlangten Menge, die auch trotz der mannigfachsten Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht überschritten werden konnte. Das Einwirkungsprodukt ist ein farbloses bis schwach röthlich gefärbtes Pulver, riecht überaus aromatisch und ist schwer löslich in kaltem Wasser. Seine Aufarbeitung geschah in folgender Weise:

Die Salzmassen werden zunächst mit Aether extrahirt, wobei letzterer ein Oel aufnimmt, welches sich durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Kalilauge in zwei Theile

zerlegen lässt, von denen der eine, in Kalilauge lösliche sowohl durch seinen Siedepunkt, sowie durch seine Verseifung zu Salicylsäure als Gaultheriaöl erkannt wurde, während der andere, in Kalilauge unlösliche Theil sich sowohl durch seinen Siedepunkt, 244°—250°[1]), als auch durch seine Verseifung zu Methylsalicylsäure als deren Methylester identificiren liess. Bezüglich der Reindarstellung der Methylsalicylsäure wurde der von Graebe[2]) angegebene, auf der Verwendung von Kalkmilch zur Trennung von Salicylsäure beruhende Weg eingeschlagen. Die Säure zeigte die charakteristische Krystallform, grosse monokline Tafeln, und den Schmelzpunkt 98,5°.

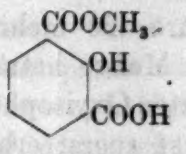
Der nach der Extraction mit Aether zurückgebliebene, pulverige Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure angerührt und auf dem Wasserbad bis zur völligen Zersetzung erwärmt. Darauf fügt man Ammoncarbonatsolution bis zur schwach basischen Reaction hinzu und treibt dann mit Wasserdämpfen noch beigemengtes Gaultheriaöl ab. Nach dem Erkalten säuert man an und äthert den gebildeten sauren Methylester der Oxyisophtalsäure aus. Die Reinigung desselben geschieht dadurch, dass man seine ätherische Lösung wiederholt mit Ammoniak fällt.

Nach mehrfachem Umkrystallisiren resultirt die Verbindung $C_6H_3\begin{matrix}COOCH_3\\OH\\COOH\end{matrix}$ in eigenthümlich sternförmig gruppirten, flachen Nadeln, die beim Pulverisiren stark elektrisch werden. Die wässrige Lösung derselben zeigt eine intensiv blaue Fluorescenz und giebt mit Eisenchlorid eine carminrothe Färbung. Der Schmelzp. liegt bei 135°, die Verbindung schmilzt aber beim Erhitzen unter Wasser und ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Da sich dieser Ester durch Kochen mit Kali oder durch Erhitzen mit Salzsäure leicht in die benachbarte Oxyisophtalsäure überführen lässt, so kommt ihr die Formel zu:

---

[1]) Schreiner, Ann. Chem. **197**, 18, und nicht 228°, wie später von Fölsing, Ber. **17**, 486 angegeben wird.

[2]) Ann. Chem. **139**, 137.



Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen, farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln, die wässrige Lösung besitzt eine prächtige, blaue Fluorescenz, giebt mit Silberlösung einen gelatinösen Niederschlag, der durch Kochen mit Wasser krystallinisch wird, ebenso verhält sich die Fällung mit Bleilösung. Zink-, Quecksilber- und Baryt-Lösungen rufen keine Fällung hervor. Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

$C_6H_3\begin{matrix}COOCH_3\\OH\\COONa\end{matrix}$ + aq.

	berechnet:	Gefunden:
aq.	7,62	7,68 %
Na	10,55	10,55 „ (im wasserfreien Salz).

Der beschriebene Process ermöglicht in leichtester Weise, die benachbarte Oxyisophtalsäure in beliebigen Mengen darzustellen. Dieselbe wurde sowohl durch ihre Krystallform, zollange, farblose Nadeln, ihren Schmelzpunkt 243°, ihren Krystallwassergehalt (1 Mol.), durch ihr körnig krystallinisches Barytsalz, wie ihren Diäthylester charakterisirt.

Bezüglich der Bildungsweise dieser Säure sind noch folgende Beobachtungen von Interesse:

Steigert man bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumsalicylsäuremethylester die Temperatur auf 170° und darüber, so verschwindet in dem Einschluss fast ganz der saure Methylester und es tritt an seine Stelle die freie Dicarbonsäure, deren Bildung, analog der Entstehung von Methylsalicylsäure aus Gaultheriaöl, auf eine Umsetzung des primär gebildeten Natriumsalzes vom Oxyisophtalsäuremonomethylester mit noch vorhandenem Gaultheriaölnatrium zurückzuführen ist:

$$C_6H_3\begin{matrix}COOCH_3\\OH\\COONa\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\ONa\end{matrix} = C_6H_3\begin{matrix}COONa\\OH\\COONa\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\OCH_3\end{matrix}.$$

Die Folge dieses Processes ist das vorwiegende Auftreten des schon im Vorhergehenden erwähnten Methylsalicylsäuremethylesters in dem aus dem Einschluss durch Aether extrahirten Oele. Diese Umsetzung ist ferner der Grund, dass die

Zunahme der Kohlensäure nie mehr als die Hälfte der für 1 Mol. CO_2 berechneten Menge beträgt.

Neben der benachbarten Oxyisophtalsäure bildet sich ferner stets die isomere, von Ost zuerst erhaltene Säure, wenn auch nur in geringer Menge.

Beide Säuren lassen sich leicht mit Hülfe ihrer Barytsalze trennen; das der benachbarten Oxyisophtalsäure ist schwer löslich. Das andere leicht lösliche liefert, beim Ansäuern mit Salzsäure eine in Wasser schwer lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Säure vom constanten Schmelzp. 305°. Diese Eigenschaften wie die Analyse ihres Silbersalzes, die Löslichkeit und Krystallform ihres Barytsalzes, endlich der Schmelzp. 96° ihres Dimethylesters (durch Esterificiren mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten) bewiesen ihre völlige Identität mit der Ost'schen Oxyisophtalsäure.

Hin und wieder enthalten die Einschlüsse auch Spuren von Salicylsäure, die aber die Reinheit der benachbarten Oxyisophtalsäure nicht wesentlich beeinträchtigt, da sie beim Kochen der wässrigen Lösung mit den Wasserdämpfen entweicht.

Bemerkenswerth ist, dass die wässrige Lösung eines Gemisches von Salicylsäure und benachbarter Oxyisophtalsäure beim Versetzen mit verdünntem Eisenchlorid zunächst die der letzteren charakteristische blutrothe Färbung zeigt, während das der Salicylsäure eigenthümliche Violett erst auf Zusatz von mehr Eisenchlorid zu erkennen ist.

Zur weiteren Charakterisirung der benachbarten Oxyisophtalsäure ist noch ihr Phenylester nach der Seifert'schen Methode[1]) dargestellt worden. Wegen ihres hohen Schmelzpunktes muss diese Säure, zuvor bei 120° getrocknet, mit der dreifachen Menge Phenol bei ca. 170°—180° zusammengeschmolzen werden. Die nach Zugabe von Phosphoroxychlorid und Beendigung der Salzsäureentwicklung in Wasser eingetragene Schmelze erstarrt sehr bald zu einem röthlich gefärbten Kuchen. Durch Verreiben desselben mit Ammoncarbonat und Waschen mit Wasser resultirt ein gelbliches Pulver, das aus Alkohol in wohl ausgebildeten, farblosen Prismen vom

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 472.

Schmelzp. 99° krystallisirt. Die Ausbeute an Phenylester nach diesem Verfahren entspricht der Theorie.

Dieser Phenylester unterscheidet sich wesentlich von dem ihm nachstehenden Salol durch ein eigenthümliches, ziemlich beständiges Natriumsalz. Während Salol, in der äquivalenten Menge einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat aufgelöst, durch Wasser aus letzterer wieder unverändert abgeschieden wird, bildet der Phenylester der Oxyisophtalsäure, sobald man denselben, feingepulvert, mit concentrirter Natronlauge zusammenreibt und längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen lässt, eine voluminöse, gelbliche, in Wasser unlösliche Masse, die sich mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auswaschen lässt. Um den noch unangegriffenen, ebenfalls in Wasser unlöslichen Phenylester zu entfernen, extrahirt man das Salz mit Aether. Dasselbe stellt im reinen Zustande ein hellgelbes, feines Pulver dar, das beim Kochen mit Alkohol unter Zersetzung sich löst. Die Analyse bestätigt die Formel:

$$C_6H_3ONa(COOC_6H_5)_2.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Na	6,67	6,46 %.

Unterwirft man Salicylsäureäthylester in analoger Weise wie Gaultheriaöl der Einwirkung von CO_2, so erhält man dieselbe Oxyisophtalsäure.

Salol kann nicht in dieser Weise behandelt werden, weil bereits beim Eintrocknen der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen Salol und Natriumäthylat sich folgende Umlagerung vollzieht:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_5\\OH\end{matrix} + NaOC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\ONa\end{matrix} + C_6H_5OH.$$

II.

Wesentlich einfacher als bei den Estern der Salicylsäure gestaltet sich die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumsalze der Ester der beiden übrigen Oxybenzoësäureester.

Kohlendioxyd und Natriumparaoxybenzoësäure-äthylester.

Paraoxybenzoësäureäthylester liefert, mit der äquivalenten Menge alkoholischem Natriumäthylat im Wasserstoffstrom zur Trockne gedampft, ein farbloses, äusserst hygroskopisches Natriumsalz, welches beim Erhitzen mit Kohlendioxyd auf 160° bis 170° unter Druck quantitativ die für 1 Mol. Kohlensäure berechnete Menge der letzteren aufnimmt.

Der Autoklaveninhalt ist nicht mehr hygroskopisch und krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, farblosen Prismen, deren Analyse die Zusammensetzung:

$$C_6H_3(OH)\begin{matrix}COONa\\COOC_2H_5\end{matrix} + 4\ H_2O$$

bestätigt.

	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	23,7	22,8 %
Na	9,91	9,91 „ (im entwässerten Salz).

Beim Fällen mit Salzsäure scheidet die wässrige Lösung dieses Salzes den in kaltem Wasser unlöslichen sauren Aethylester der Dicarbonsäure ab, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, monoklinen Blättchen vom Schmelzp. 194°—195° erhalten wird.

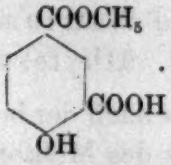
Derselbe löst sich in kohlensaurem Ammon unter Aufbrausen. Diese Lösung scheidet beim Erkalten das in grossen Prismen krystallisirte Ammonsalz ab. Das Silbersalz bildet farblose, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

Die Verseifung des Aethylesters zur freien Dicarbonsäure mittelst Alkali oder Salzsäure liefert die unsymmetrische Oxyisophtalsäure. Ihre Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	52,78	52,75 %
H	3,5	3,3 „.

Sie wurde ferner identificirt durch Krystallform, Schmelzpunkt 305° und ihren Diäthylester, der aus dem beschriebenen Monoäthylester durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten wurde. Er besass den verlangten Schmelzp. 52°.

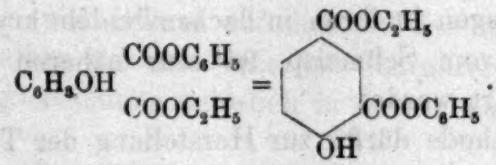
Nach diesen Daten kommt dem Monoäthylester die Formel zu:



Derselbe wurde schliesslich nach der Seifert'schen Methode in den Phenylester übergeführt. Man verwendet dabei zweckmässig auf 10 Grm. trocknen Oxyisophtalsäuremonoäthylester 9 Grm. Phenol und 5 Grm. Phosphoroxychlorid. Das Reactionsprodukt, dessen Ausbeute quantitativ ist, wird ganz, wie früher beschrieben ist, aufgearbeitet. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt der

o-Phenyl-p-äthyl-a-oxyisophtalsäureester.

Derselbe krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 64° bis 65°. Er bildet ebenfalls leicht ein Natriumsalz. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



	Gefunden:	Berechnet:
C	66,83	67,13 %
H	5,18	4,90 „ .

Die quantitative Bildung dieses gemischten Esters ist insofern interessant, weil die bei der Phenylirung bei einer Temperatur von 140° auftretende Salzsäure nicht die Abspaltung der Aethylgruppe bewirkt. Bei der Verseifung von Alkylestern mit Salzsäure spielt nicht die Temperatur, sondern der Druck die Hauptrolle.

Natriumparaoxybenzoësäuremethylester lässt sich mit Hülfe der Schmitt'schen Reaction in gleicher Weise in die Ost'sche Phenoldicarbonsäure überführen.

III.

Kohlendioxyd und Natriummetaoxybenzoësäureäthylester.

Unterwirft man das nach der bereits beschriebenen Methode hergestellte Natriumsalz des Metaoxybenzoësäureäthylesters der Schmitt'schen Reaction, so nimmt dasselbe bei einer Temperatur von ca. 170° ebenfalls 1 Mol. Kohlensäure auf. Da dieses Salz bei der genannten Umsetzung gewöhnlich etwas zusammensintert, so nimmt man nach mehrstündiger Einwirkung von Kohlensäure das Salz aus dem Autoklaven, pulvert es rasch und behandelt es von Neuem im Autoklaven mit Kohlensäure.

Aus dem Reactionsprodukt lässt sich mit Salzsäure der saure Aethylester der Oxyterephtalsäure gewinnen, die zuerst von Burkhardt[1]) aus Amidoterephtalsäure dargestellt wurde.

Die Verseifung dieses Esters liefert die genannte freie Dicarbonsäure, welche kein besonderes Krystallisationsvermögen zeigt und deswegen in ihren in flachen Nadeln krystallisirenden Dimethylester vom Schmelzp. 94° zur näheren Charakterisirung übergeführt wurde.

Diese Methode dürfte zur Herstellung der Terephtalsäure die ausgiebigste sein, da die Oxyterephtalsäure leicht in Chlorterephtalsäure und schliesslich letztere durch Reduction in Terephtalsäure selbst übergeführt werden könnte.

Die im Vorhergehenden beschriebene Reaction, die von der chemischen Fabrik Dr. von Heyden Nachfolger in Radebeul unter Patentschutz genommen worden ist, lässt sich auch auf die Ester von Monocarbonsäuren der Dioxybenzole ausdehnen und zur Darstellung von Dioxybenzoldicarbonsäuren verwenden, über welche in nächster Zeit aus dem hiesigen Laboratorium berichtet wird.

---

[1]) Ber. **10**, 145.

VI. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrine[1]);

von

Paul Otto.

I. Glykolchlorhydrin.

Ueber die Reaction von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin hat bereits Nemirowsky[2]) berichtet. Derselbe stellte den Chloräthylchlorkohlensäureester dar, und führte denselben durch Behandeln mit Anilin in den Chloräthylphenylcarbaminsäureester über. Beim Behandeln dieser Verbindung mit Kalilauge erhielt Nemirowsky unter Salzsäure-Abspaltung die Anhydridverbindung:

$$\begin{matrix} CH_2OCONC_6H_5 \\ | \quad \diagdown \\ CH_2 \text{———} \end{matrix}$$

Ich wendete bei der letzten Reaction höchst concentrirte Kalilauge an und bekam auf diese Weise ein Oel, welches löslich in Aether war und basischen Charakter zeigte, während die Anhydridverbindung unlöslich in Aether und leicht krystallisirbar ist.

Bei der Destillation des Oels ging die Hauptmasse bei 280°—285° über. Der Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt Nadeln vom Schmelzp. 154° ergab.

Analyse des Oels:

		Gefunden:
C	69,8	69,8 %
H	8,1	8,9 „
N	10,3	— „

Es berechnet sich hieraus die Formel:

$$C_8H_{11}NO = N\begin{matrix} \diagup C_2H_4OH \\ — C_6H_5 \\ \diagdown H \end{matrix}.$$

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Diss., Rostock 1888.

[2]) Dies. Journ. [2] 31, 173.

In der That stimmen sämmtliche Eigenschaften des Oels mit dem von Demole[1]) und später von Ladenburg[2]) dargestellten

Oxäthylanilin

überein, auch die Eigenschaften und die Analyse der Methylverbindung decken sich mit den Angaben von Ladenburg.[3]) Die Entstehung des Oxyäthylanilins vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2OCONHC_6H_5\\ CH_2Cl\end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix}CH_2-NHC_6H_5\\ CH_2OH\end{matrix} + K_2CO_3 + KCl + H_2O.$$

Die Analyse der oben erwähnten aus dem Destillationsrückstand gewonnenen Nadeln, die ebenfalls basischen Charakter zeigten, ergab folgende Resultate:

$$C = 80{,}5\ \%, \quad H = 8{,}1\ \%, \quad N = 11{,}8\ \%.$$

Es berechnet sich daraus die Formel:

$$C_8H_9N \quad \text{oder} \quad N\begin{matrix}=C_2H_4\\ -C_6H_5\end{matrix}.$$

Eine Analyse des schwerlöslichen Platindoppelsalzes ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,0	30,1 %.

Diese Analyse sowie alle Eigenschaften stimmen mit dem von Hofmann[3]) dargestellten Diäthylendiphenyldiamin überein.

Die Entstehung der Verbindung erklärt sich wie folgt:

$$2N\begin{matrix}-C_2H_4OH\\ -C_6H_5\\ -H\end{matrix} = \left(N\begin{matrix}=C_2H_4\\ -C_6H_5\end{matrix}\right)_2 + 2H_2O.$$

Ich beabsichtigte, auf das Oxäthylanilin Chlorkohlenoxyd einwirken zu lassen. Es lag nun nahe, die zu diesem Zwecke nothwendigen grösseren Mengen direct aus Anilin und Glykolchlorhydrin darzustellen.

Obgleich Wurtz[4]) bei dieser Reaction kein einheitliches Produkt erhalten hat, gelang dies doch auf folgende Weise:

---

[1]) Ann. Chem. 173, 127.
[2]) Ber. 6, 131. [3]) Das. 17, 676.
[3]) JB. 1858 S. 353; 1859 S. 388.
[4]) Ber. 6, 130.

10 Grm. Glykolchlorhydrin wurden mit 22 Grm. frisch destillirten Anilins in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ungefähr 16 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Oel in Aether gelöst; die Ausbeute an Oxäthylanilin betrug ca. 70%.

Behandelt man das Oxäthylanilin in einer Röhre ca. 5 Stunden lang mit flüssigem Chlorkohlenoxyd, so erhält man einen Krystallbrei, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol rhombische Blättchen vom Schmelzp. 122° liefert, die alle Eigenschaften der von Nemirowsky dargestellten Anhydridverbindung zeigen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
C	65,9	66,2 %
H	6,1	5,4 „.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\H\end{matrix} + COCl_2 = N\begin{matrix}C_2H_4OCO\\C_6H_5\end{matrix} + 2HCl.$$

Beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die ätherische Lösung von Oxäthylanilin schied sich salzsaures Oxäthylanilin ab. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung, die den charakteristischen Geruch der Chlorkohlensäureester zeigte, erhält man unter Salzsäureabspaltung ebenfalls die Anhydridverbindung. Es gelang auch nicht ein Derivat des Chlorkohlensäureesters, wie z. B. den Phenolester oder die Anilidverbindung, zu fassen.

Ganz analog verläuft die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das Methyloxäthylanilin. Man erhält hier beim Verdunsten der ätherischen Lösung ein blaugrünes Oel, das beim Stehen, schneller beim Erhitzen, Chlormethyl abspaltete und in die Anhydridverbindung überging.

Analog den bis jetzt erwähnten Anilinverbindungen wurden auch die entsprechenden Derivate des α- und β-Naphtylamins dargestellt.

Behandelt man den Chloräthylchlorkohlensäureester unter Wasser mit α-Naphtylamin und entfernt dann den Ueberschuss des Naphtylamins durch Kochen mit Salzsäure, so

bleibt ein Oel zurück, das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt auf diese Weise erhält man den Chloräthyl-α-naphtylcarbaminsäureester in langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 100° bis 101°. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Die Bildung des Körpers wird erläutert durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH_2OCOCl \end{matrix} + 2N\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH_2OCO \end{matrix} N\begin{matrix} H \\ C_{10}H_7 \end{matrix} + HCl\ N\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}.$$

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,23	14,16 %.

Bei Anwendung von β-Naphtylamin entsteht auf analoge Weise der Chloräthyl-β-naphtylcarbaminsäureester. Derselbe bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 98°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,23	14,34 %.

Behandelt man nun die Naphtalidverbindungen mit Kalilauge von der Concentration 1:2, so entstehen die betreffenden Anhydridverbindungen unter Abspaltung von Salzsäure.

Die α-Anhydridverbindung $\begin{matrix} H_2C \\ H_2COCONC_{10}H_7 \end{matrix}$ krystallisirt in Blättchen, die unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem sind und den Schmelzp. 125° besitzen.

Die β-Anhydridverbindung bildet in Aether und kaltem Alkohol unlösliche und in heissem Alkohol schwer lösliche Tafeln vom Schmelzp. 189°.

Wendet man nun statt der Kalilauge von der Concentration 1:2 gesättigte Kalilauge an, so bilden sich basische Körper, die sich in Aether lösen.

Beim Behandeln der α-Naphtalidverbindung bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein blaues Oel zurück, welches im Exsiccator nach einigen Tagen zu Nadeln erstarrt, vom Schmelzp. 52°. Dieselben sind äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Verdunsten des Lösungsmittels

gelangte man jedoch stets nur zu Oeltropfen, die erst nach einiger Zeit zu blau gefärbten Krystallnadeln erstarren.

Sowohl das salzsaure, wie das schwefelsaure Salz sind sehr leicht löslich in Wasser; beim vollständigen Eindampfen ihrer Lösungen zersetzten sich dieselben. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Die wässrige Lösung reducirt Silberlösung. Die Base ist das Oxäthyl-α-naphtylamin:

$$\begin{matrix} & C_2H_4OH \\ N & C_{10}H_7 \\ & H \end{matrix} .$$

Chlorbestimmung im salzsauren Salz:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,88	15,7 %.

Die Entstehungsweise der Verbindung wird erläutert durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2OCONC_{10}H_7 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ \end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2 \end{matrix} - N \begin{matrix} H \\ C_{10}H_7 \end{matrix} + KCl + K_2CO_3 + H_2O.$$

Das Oxäthyl-β-naphtylamin entsteht auf analoge Weise. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirten hier sofort Krystallblättchen. Dieselben sind äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether, ihr Schmelzpunkt liegt bei 51°.

Das salzsaure Salz dieser Base ist in heissem Wasser leichter löslich, als in kaltem und konnte auf diese Weise aus heissem Wasser beim Erkalten in glänzenden Blättchen erhalten werden. Besonders rein erhält man das Salz auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol. Die wässrige Lösung des Salzes reducirte Silberlösung nicht. (Unterschied von der α-Verbindung.)

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Cl	15,88	15,8	16 %.

Die directe Darstellung der Basen aus Glykolchlorhydrin und α-, resp. β-Naphtylamin gelang nicht.

II. α-Dichlorhydrin.

α-Dichlorhydrin wurde mit flüssigem Chlorkohlenoxyd ca. 24 Stunden lang auf 170° erhitzt. Nach dem Verjagen des Phosgens erhielt ich eine farblose Flüssigkeit, die in der

Hauptmenge zwischen 185°—187° siedete. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	55,4	55,6 %.

Die Entstehung des erhaltenen

Dichlorisopropylchlorkohlensäureesters

vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2OH \\ CH_2Cl \end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOCOCl \\ CH_2Cl \end{matrix} + HCl.$$

Es wurden auch von diesem Ester die betreffenden Anilid-, sowie α-, resp. β-Naphtalidverbindungen hergestellt, indem man den Ester unter Wasser mit Anilin, sowie α-, resp. β-Naphtylamin zusammenbrachte und den Ueberschuss der betreffenden Basen durch Kochen mit Salzsäure entfernte. Man erhält dabei Oele, die aber beim Erkalten der Lösungen zu festen Massen erstarren. Dieselben wurden dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindungen sind leicht löslich in Alkokol und Aether, unlöslich in Wasser.

Ausser den Anilid- und Naphtalidverbindungen wurde auch auf analoge Weise die Ammoniakverbindung dargestellt.

Dichlorisopropylcarbaminsäureester:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOCONH_2 \\ CH_2Cl \end{matrix}.$$

Grosse, anscheinend rhombische Krystalle. Schmelzp. 80°.

Dichlorisopropylphenylcarbaminsäureester:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOCON\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}} \\ CH_2Cl \end{matrix}.$$

Grosse, anscheinend rhombische Krystalle. Schmelzp. 73°.

Cblorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	28,7	28,9 %.

Dichlorisopropyl-α-naphtylcarbaminsäureester:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOCON\overset{H}{\underset{C_{10}H_7}{}} \\ CH_2Cl \end{matrix}.$$

Glänzende, weisse Nadeln. Schmelzp. 115°.

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	23,8	23,7 %.

Dichlorisopropyl-β-naphtylcarbaminsäureester.

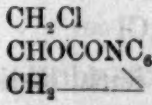
Blättchen. Schmelzp. 101°.

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	23,8	24,1 %.

Behandelt man die betreffenden Anilid-, resp. Naphtalidprodukte mit Kalilauge von der Concentration 1:2, so spaltet sich Salzsäure ab und man erhält die betreffenden Anhydridverbindungen.

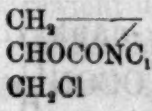
Dieselben lassen sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren und sind unlöslich in Aether (Unterschied von den Anilid-, resp. Naphtalidverbindungen). Die sonstigen äusseren Eigenschaften der betreffenden Anhydridverbindungen mögen hier kurz angeführt werden.

Das Spaltungsprodukt des Dichlorisopropylphenylcarbaminsäureesters:



Lange Nadeln. Schmelzp. 103°.

Spaltungsprodukt des Dichlorisopropyl-α-naphtylcarbaminsäureesters:



Blättchen. Schmelzp. 118°.

Spaltungsprodukt des Dichlorisopropyl-β-naphtylcarbaminsäureesters.

Nadeln. Schmelzp. 107°.

III. β-Dichlorhydrin.

β-Dichlorhydrin wurde in einem in Eiswasser stehenden Kölbchen mit einem kleinen Ueberschuss von flüssigem Phosgen zusammengebracht. Schon nach kurzer Zeit begann die Reaction, wie man an der lebhaften Salzsäureentwicklung beobachten konnte. Nach ca. 6 Stunden war die Reaction beendigt. Es wurde nun zunächst der Ueberschuss des Chlorkohlenoxyds verjagt und dann das zurückbleibende Oel fractionirt. Man

erhält auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit mit dem bebekannten Geruch der Chlorkohlensäureester, die bei 185° bis 187° siedet. Dieser β-Dichlorpropylchlorkohlensäureester entsteht nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{array} + COCl_2 = \begin{array}{l} CH_2OCOCl \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{array} + HCl.$$

Auch hier wurden nun wieder auf die schon oben erwähnte Weise die Amid-, Anilid- und α- und β-Naphtalidprodukte dargestellt.

α-β-Dichlorpropylcarbaminsäureester $\begin{array}{l} CH_2OCONH_2 \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{array}$.

Grosse, rhombische Krystalle. Schmelzp. 75°.

α-β-Dichlorpropylphenylcarbaminsäureester

$$\begin{array}{l} CH_2OCON\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}} \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{array}.$$

Prismen aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmelzp. 73°—74°.

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	28,7	29,1 %.

α-β-Dichlorpropyl-α-naphtylcarbaminsäureester

$$\begin{array}{l} CH_2OCON\overset{C_{10}H_7}{\underset{H}{}} \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{array}.$$

Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 93°.

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	23,9	23,8 %.

α-β-Dichlorpropyl-β-naphtylcarbaminsäureester.
Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 99°.

Chlorbestimmung:	Berechnet:	Gefunden:
Cl	23,8	23,8 %.

Bei der Behandlung der Naphtalid-, resp. Anilidprodukte mit Kalilauge von der Concentration 1:2 trat hier merkwürdigerweise keine Reaction ein. Man erhält in Aether leicht lösliche Produkte, die, aus Alkohol umkrystallisirt, denselben

Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften der angewendeten Anilid-, resp. Naphtalidverbindungen zeigten.

Durch Behandeln der Carbaminsäureester mit concentrirter Kalilauge gelang es weder bei α- noch bei β-Dichlorhydrin einheitliche Produkte zu erlangen, ebenso führte die directe Einwirkung von Anilin auf α-, resp. β-Dichlorhydrin zu keinem Resultat.

Die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das α-Monochlorhydrin des Glycerins lieferte kein analysenreines Produkt.

Ueber das Wismuth des Handels und das gereinigte Wismuth, nebst einigen Bemerkungen über das Atomgewicht dieses Metalles;

von

R. Schneider.

Im letzten Jahrgange dieses Journals (Bd. 42, S. 553) habe ich einige Bemerkungen zu der neueren Arbeit des Hrn. Classen[1]) über das Atomgewicht des Wismuths veröffentlicht. Jeder, der den kleinen Aufsatz mit einiger Aufmerksamkeit gelesen hat, wird mir zugestehen, dass ich mich bei Abfassung desselben in dem Rahmen einer rein sachlichen Kritik und innerhalb der Grenzen einer ruhigen wissenschaftlichen Erörterung gehalten habe.

Allerdings habe ich Hrn. Classen ein ungenaues Referat über die Arbeit von Dumas nachgewiesen, — habe mich über die etwas geringschätzige Art und Weise, in der er über die Atomgewichts-Bestimmung von Marignac abgesprochen hatte, missbilligend geäussert, — habe ihm gezeigt, dass — entgegen seiner Meinung — ein sehr geringer Bleigehalt, wie er sich in dem von mir benutzten Wismuth möglicher Weise vorgefunden hat, nur einen ganz untergeordneten Einfluss auf das Atomgewicht auszuüben vermag und habe endlich einige

---

[1]) Ber. 1890, S. 938.

leise Zweifel an der völligen Genauigkeit des von ihm gewählten Verfahrens anklingen lassen. Zugleich aber habe ich nicht nur mit besonderer Betonung das Verdienst des Hrn. Classen um die Reindarstellung des Wismuths auf elektrolytischem Wege hervorgehoben, sondern ich habe auch ausdrücklich die von ihm auf seine Versuche verwandte Mühe und Sorgfalt anerkannt und ich glaube dadurch wenigstens soviel bewiesen zu haben, dass jede verletzende Absicht gegen Hrn. Classen mir durchaus ferngelegen hat.

Nichtsdestoweniger hat der genannte Herr in einer direct an mich gerichteten Antwort[1]) einen Ton angeschlagen, der von einer ruhigen wissenschaftlichen Auseinandersetzung kaum noch Etwas an sich trägt, — einen Ton, der an hochgradiger Gereiztheit Nichts, — an Angemessenheit und Mässigung dagegen Alles zu wünschen übrig lässt.

Die auf diesen Ton gestimmte Polemik des Hrn. Classen erinnert in mehr als einer Hinsicht an jene, durch welche einst Hr. Kessler seiner bekannten (theils gegen Cooke, theils und hauptsächlich gegen mich gerichteten) Streitschrift über das Atomgewicht des Antimons (Bochum 1879) einen besonderen Erfolg sichern zu können wähnte. Hier wie dort dieselbe wenig wählerische Art der Beweisführung, — dieselbe unschwer erkennbare Neigung, da, wo vollgültige Beweise fehlen, willkürliche Annahmen, unbegründete Voraussetzungen, ja selbst zum Theil auf Unkenntniss beruhende Uebertreibungen zu Hülfe zu nehmen.

Hrn. Kessler glaube ich seiner Zeit in einer besonderen kleinen Gegenschrift[2]) gründlich widerlegt zu haben; wenigstens ist es seitdem (1880) in Bezug auf das Atomgewicht des Antimons still, sehr still geworden und die (von mir gefundene, durch Cooke bestätigte) Zahl Sb = 120 (für O = 16) fährt fort, sich eines ungestörten Daseins zu erfreuen.[3])

Ich hoffe und vertraue, dass auch Hr. Classen zu wider-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 133.

[2]) Ueber das Atomgewicht des Antimons, Berlin 1880; im Ausz. dies. Journ. [2] **22**, 131.

[3]) Dass dieselbe in verschiedene neuere Lehrbücher der Chemie nicht Eingang und Aufnahme gefunden hat, beweist durchaus Nichts gegen ihre Richtigkeit.

legen und dass trotz seines lauten Protestes der Zahl Bi = 208 (für O = 16) noch eine recht lange Gültigkeitsdauer beschieden sein werde.

Hr. Classen hat es zunächst bemängelt, dass ich mich ohne Beibringung neuer Versuchsergebnisse vorläufig auf blosse „Bemerkungen" zu seiner Veröffentlichung vom April vorigen Jahres beschränkt habe. Wenn ich seine Worte

> „nach Verlauf von etwa 8 Monaten hätte Hr. Schneider wohl positives, durch das Experiment begründetes Material liefern können"

recht verstehe, so scheint er nichts Geringeres erwartet zu haben, als dass ich sofort, alles Andere bei Seite legend, zu einer neuen Atomgewichts-Bestimmung schreiten und ihm damit aufwarten werde.

Dagegen wäre zu bemerken, dass man, wenn plötzlich und unerwartet einem wissenschaftlichen Angriff ausgesetzt, nicht immer in der Lage ist, diesem sofort mit einer zeitraubenden Untersuchung begegnen zu können. So auch im vorliegenden Falle. Als mir am 15. April vorigen Jahres die Abhandlung des Hrn. Classen zu Gesicht kam, war ich eben mit einer Untersuchung beschäftigt, die ohne grosse Unzuträglichkeiten nicht wohl unterbrochen werden konnte und die bis gegen Ende des vorjährigen Sommersemesters meine Zeit fast vollständig in Anspruch genommen hat.[1])

Folgten demnächst die beiden Monate August und September, während deren ich mit der Mehrzahl meiner Herren Collegen die verzeihliche Schwäche theile, der Erholung und Ausspannung bedürftig zu sein; diese aber pflege ich wie Andere ausserhalb Berlins zu suchen.

Füge ich endlich hinzu, dass vom 1. October vorigen Jahres ab in Folge der Wiederaufnahme meiner Vorträge an der Kriegs-Academie meine Zeit zunächst nach dieser Seite stark in Anspruch genommen und dass mein Manuscript zu den „Bemerkungen" von der Redaction dieses Journals schon zum 15. November eingefordert war, so sieht man wohl, dass von

---

[1]) Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im September vorigen Jahres in diesem Journal (Bd. 42, S. 305) veröffentlicht worden.

den „8 Monaten“ des Hrn. Classen wenig oder nichts übrig bleibt und dass daher das von ihm an mich gestellte Ansinnen sich als eine jeder Berechtigung entbehrende Zumuthung kennzeichnet. Was weiss denn auch Hr. Classen davon, wann und wie viel meine amtlichen Obliegenheiten mir Zeit zu wissenschaftlichen Privatarbeiten übriglassen.

Gerade deshalb, weil sich schon damals übersehen liess, dass es mir für die nächstbevorstehende Zeit nicht möglich sein werde, auf die Atomgewichts-Bestimmung selbst experimentell zurückgreifen zu können, habe ich vorläufig die Form der „Bemerkungen“ gewählt, — eine Form, die mir weder ungewöhnlich noch unpassend zu sein scheint.

Dass ich mich für die Zukunft nicht auf diese Bemerkungen beschränken werde, — davon kann Hr. Classen sich überzeugt halten: sobald ich Zeit und Musse dazu finde, werde ich das Atomgewicht des Wismuths von Neuem bestimmen und dann wird sich ja zeigen, ob meine Bemerkungen so grundlos gewesen sind, wie Hr. Classen zu glauben sich wenigstens den Anschein giebt.[1])

Für heute wünsche ich mich — und zwar an der Hand „positiven, durch das Experiment begründeten Materials“ — mit dem genannten Herrn über die erstaunlichen Behauptungen auseinanderzusetzen, die er — offenbar in der Absicht, das von mir zur Atomgewichts-Bestimmung benutzte Wismuth bezüglich seiner Reinheit in einem möglichst ungünstigen Lichte erscheinen zu lassen — über den Gehalt des Handels- und des gereinigten Wismuths an fremden Stoffen aufgestellt hat. Selten dürften in einem so scharf ausgeprägten Tone des Besserwissens, wie er hier anklingt, Behauptungen ausgesprochen sein, die sich mit den Thatsachen in so schneidendem Widerspruch befinden.

---

[1]) Dann wird sich auch die Gelegenheit bieten, auf das Verfahren des Hrn. Classen im tieferen Detail einzugehen und unter Anderem der Frage näher zu treten, inwieweit es zweckmässig und unbedenklich war, eine mehr als Hundert Cubikcentimeter betragende verdünnte Wismuthnitratlösung im Dunkeln (d. h. ohne jede Möglichkeit eines controlirenden Einblicks in den Verlauf der Procedur) zu verdunsten, wie es wenigstens bei den beiden ersten Versuchen des Hrn. Classen allem Anscheine nach geschehen ist.

Da stehen zunächst a. a. O. S. 134 folgende bemerkenswerthen Worte verzeichnet:

„Wenn Hr. Schneider das Wismuth des Handels näher untersuchen will, so wird er leicht finden, dass dasselbe ganze Procente von Kupfer, Eisen und Blei enthält."

Wenn Hr. Classen in der chemischen Literatur besser bewandert wäre, als er es ist, so würde er sich mit der vorstehenden Anregung sicher nicht an meine Adresse gewendet haben, denn er würde wissen, dass ich auf dem hier in Rede stehenden Gebiete kein Neuling bin, dass ich vielmehr sehr verschiedene Sorten von käuflichem Wismuth untersucht habe, — freilich mit Ergebnissen, die sich mit seiner vorstehenden Behauptung in völliger Incongruenz befinden.

Abgesehen von der Analyse eines sächsischen (wahrscheinlich aus der Gegend von Johanngeorgenstadt stammenden) arsenreichen Wismuths, die ich gelegentlich einer Untersuchung über die Darstellung von arsenfreiem Wismuthsubnitrat[1]) ausgeführt habe, finden sich in meiner späteren Abhandlung über den Silbergehalt des käuflichen Wismuths[2]) die Analysen von allein 4 Sorten Handelswismuth verzeichnet. Zwei von diesen Sorten waren bolivianisches (d. h. aus bolivianischen Erzen in England dargestelltes) Wismuth, welches seit 1869 vorübergehend auf dem Markte erschien; zwei andere Sorten waren sächsischen Ursprungs, darunter als die bei Weitem wichtigste, das *Raffinatwismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken*, von welchem nach den zuverlässigen Angaben des auf diesem Gebiete so genau unterrichteten Hrn. Cl. Winkler[3]) jährlich 18000 Kilogrm., also fast $^3/_4$ der Gesammtproduktion an Wismuth gewonnen werden und welches daher bei der jetzigen Lage des Wismuthmarktes unbedingt als die *Haupthandelssorte* bezeichnet werden muss.

Je genauer ich durch diese früheren Arbeiten über die Zusammensetzung des käuflichen Wismuths orientirt war, desto mehr Grund hatte ich, über die obige Behauptung des Hrn. Classen im höchsten Grade befremdet zu sein.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 418. [2]) Das. **23**, 75.

[3]) Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie **1**, 953.

Um indes behufs Richtigstellung der Thatsachen, die hier dringend geboten erschien, neben den älteren Versuchsergebnissen auch neue Argumente beibringen zu können, habe ich mich in den letzten Monaten der Mühe unterzogen, das Wismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken — und zwar Metall von älterem wie von jüngerem Datum der Darstellung — von Neuem einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Das Material, dessen ich dazu benöthigt war, verdanke ich der entgegenkommenden Güte des Hrn. Cl. Winkler zu Freiberg. Durch ihn sind mir reichliche Mengen von 2 Wismuthsorten zur Verfügung gestellt worden und zwar waren dieselben folgendermaassen bezeichnet:

I. *Wismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken, Handelswaare, wie sie bis zum 1. October 1890 geliefert wurde.*

II. *Wismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken, Handelswaare, wie sie vom 1. October 1890 ab geliefert wird.*

Die mit diesen Metallproben angestellten Analysen sind nach bekannten und bewährten Methoden ausgeführt worden; ich darf mich daher bezüglich des Details der Ausführung auf wenige kurze Bemerkungen beschränken.

Da eine sichere Bestimmung relativ kleiner Blei- neben relativ grossen Wismuthmengen in ein und derselben Lösung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist, so habe ich, während alle anderen Bestandtheile in der Hauptanalyse abgeschieden wurden, das Blei stets in einer besonderen Metallprobe (von etwa 2 Grm.) bestimmt und zwar nach dem bekannten Verfahren von H. Rose, welches bei Beobachtung der gebotenen Cautelen erfahrungsmässig genaue Resultate liefert.

Sind indes — wie im vorliegenden Falle — neben Blei auch geringe Mengen von Silber im Wismuth enthalten, so wird bei diesem Verfahren selbstverständlich zugleich mit dem Bleisulfat das Silber als Chlorsilber gefällt. Es musste daher vom Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages die dem anderweitig bestimmten Silber entsprechende Menge von Chlorsilber abgezogen werden; die Differenz ergab das Gewicht des Bleisulfats.[1])

[1]) Zur Controle habe ich dem gewogenen Niederschlage durch Behandlung mit verdünnter Kalilösung das Bleisulfat entzogen und aus der

Im Folgenden sind die Ergebnisse der mit den beiden vorgenannten Wismuthsorten ausgeführten Analysen zusammengestellt.

I.

Die Auflösung des Metalles in Salpetersäure war farblos und klar.

1. 2,030 Grm. gaben 2,2595 Grm. Wismuthoxyd, 0,0019 Grm. Chlorsilber, 0,0007 Grm. Kupferoxyd und 0,0005 Grm. Eisenoyyd.
2. 2,0275 Grm. gaben 0,0025 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Arsenik konnte — in Uebereinstimmung mit meiner früheren Untersuchung[1]) — selbst bei Anwendung von etwas über 3 Grm. Substanz nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Von *Schwefel* waren nur Spuren vorhanden. Auch *Selen* und *Tellur* liessen sich (bei Anwendung von etwa 5 Grm. Wismuth) nicht nachweisen.

Es wurden also gefunden:

99,791 %	Wismuth
0,070 „	Silber
0,084 „	Blei
0,027 „	Kupfer
0,017 „	Eisen
—	Arsenik
Spur	von Schwefel
99,989.[2])	

Lösung (nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure) durch Schwefelwasserstoff das Blei gefällt. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Schwefelbleies entsprach genau dem des aus der Differenz gefundenen Bleisulfats.

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 79.

[2]) Dass die obigen Zahlen sich mit den früher (1880) bei der Untersuchung des Wismuths von den Blaufarbenwerken von mir erhaltenen nicht in völliger Uebereinstimmung befinden, erklärt sich einfach daraus, dass damals das vorliegende Wismuthbrod für sich untersucht wurde, d. h. *nach Entfernung der* beim Erstarren an die Oberfläche desselben hervorgedrungenen *Tropfen und Wülste*. Dadurch aber, dass sich in den letzteren nach Ausweis der Analyse der Bleigehalt der ganzen Metallmasse sehr stark (bis auf 0,665 %) concentrirt fand, war es offenbar bedingt, dass das Wismuthbrod selbst eine Verarmung an Blei erfahren hatte.

Da die jetzige Analyse mit einer *authentischen Durchschnittsprobe* angestellt worden ist, so dürfte den Ergebnissen derselben etwas mehr Werth als der früher mitgetheilten beizumessen sein.

Die *Summe des Kupfer-, Eisen- und Bleigehaltes* ergiebt sich also für dies Wismuth zu 0,128 %.

Ein Wismuth von ganz ähnlicher Qualität wie das hier besprochene ist es nun auch gewesen, dessen ich mich einst bei Ausführung der Atomgewichts-Bestimmung bedient habe. Da bei der qualitativen Prüfung desselben nur sehr schwache Reactionen auf die das Wismuth gewöhnlich begleitenden Metalle eintraten, so durfte erwartet werden, dass dasselbe durch Ueberführung in basisches Nitrat und Reduction des letzteren ein Präparat von genügender Reinheit liefern werde. In der That konnten in dem reducirten Metall durch die üblichen Reagentien Silber, Blei, Kupfer und Arsen nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden.[1])

Das ist Alles, was ich aus der Erinnerung über den Gegenstand zu sagen weiss.

II.

Auch diese Wismuthsorte gab bei der Behandlung mit Salpetersäure eine klare und farblose Lösung, doch wurde vorübergehend die Ausscheidung einer Spur von Schwefel beobachtet.

1. 2,022 Grm. gaben 2,2492 Grm. Wismuthoxyd, 0,0018 Grm. Chlorsilber und 0,0005 Grm. Kupferoxyd.
2. 2,020 Grm. gaben 0,0032 Grm. Bleisulfat.
3. 4,0374 Grm. gaben 0,0012 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia (bei 103° getrocknet.)
4. 1,998 Grm. gaben 0,006 Grm. schwefelsauren Baryt.

Eisen war nur in Spuren vorhanden. *Selen* und *Tellur* nachzuweisen, gelang nicht, obgleich 5 Grm. Metall in Arbeit genommen waren.

---

[1]) Herr Classen hat a. a. O. S. 185 in einer glossirenden Bemerkung Zweifel an der Zuverlässigkeit der vor 40 Jahren üblichen Methoden der qualitativen Analyse anklingen lassen. Ich kann ihm sagen, dass die Methoden, die wir damals zur Nachweisung der *hier in Betracht kommenden Metalle* anwandten, nahezu dieselben waren, deren wir uns für den gleichen Zweck noch heute bedienen und dass dieselben — wenn geschickt angewandt — auch schon damals sehr genaue Resultate gaben. Der Wohlthaten des Spectral-Apparates freilich erfreuten wir uns damals noch nicht und deshalb eben bleibt die Möglichkeit offen, dass sich bei der obigen Prüfung minimale Mengen der genannten Stoffe — aber auch nur solche — der Beobachtung entzogen haben.

Es wurden demnach gefunden:

99,745 %	Wismuth
0,066 „	Silber
0,108 „	Blei
0,019 „	Kupfer
Spur von	Eisen
0,011 %	Arsenik
0,042 „	Schwefel
99,991 %.	

Die Summe des Kupfer-, Eisen- und Bleigehaltes beträgt demnach in dieser Wismuthsorte **0,127 %**.

Auf Grund dieser Versuchszahlen, für deren Genauigkeit und Richtigkeit ich glaube einstehen zu können, erkläre ich, dass die Behauptung des Hrn. Classen, wonach das *Wismuth des Handels ganze Procente von Kupfer, Eisen und Blei* enthalten soll, — wenigstens soweit sich dieselbe auf die Haupthandelssorte, das Raffinatwismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken bezieht — auf einer *maasslosen Uebertreibung* beruht.

Versuche es Hr. Classen jetzt, aus dem Wismuth von den genannten Produktionsstätten *„ganze Procente von Kupfer, Eisen und Blei“* abzuscheiden und sichere analytische Beläge dafür beizubringen. Gelingt ihm das, so soll meine Bewunderung für ihn und seine Kunst ohne Grenzen sein. Kann er es dagegen nicht und sollten sich die obigen Analysen, wie ich hoffe, als richtig erweisen, so trifft ihn der schwere Vorwurf, über einen nicht unwichtigen Gegenstand aus dem Gebiete der technischen Chemie, über den er nicht hinreichend orientirt war, mit geradezu verblüffender Kühnheit abgesprochen und damit zugleich das Interesse gewisser Producenten auf das Tiefste geschädigt zu haben.

Seit langer Zeit giebt man sich auf den Blaufarbenwerken alle erdenkliche Mühe, ein möglichst tadelfreies Handelswismuth zu liefern, — mit welch' günstigem Erfolge, zeigen die obigen Analysen —, und nun tritt plötzlich Hr. Classen mit einer Behauptung hervor, die ganz danach angethan ist, die anerkennenswerthen Leistungen jener Werke vor aller

Welt in Misskredit zu setzen und zugleich das Urtheil der Consumenten über den wahren Werth der verschiedenen Sorten von Handelswismuth zu verwirren.

Herr Classen wird zu seiner Entschuldigung nicht etwa anführen können, dass sein obiger Ausspruch sich auf diese Wismuthsorte nicht bezogen habe: wenn Jemand, wie er gethan, ganz allgemein vom Wismuth des Handels redet, dann muss er die *Haupthandelssorte* — und dies ist das Wismuth von den Blaufarbenwerken unbestritten — eo ipso mitgemeint haben.

Oder sollte er diese Wismuthsorte gar nicht gekannt haben? Zwar, eine solche Unkenntniss wäre doch für einen Fachmann auch gar zu gross und man kann dieselbe bei ihm umsoweniger voraussetzen, als die schon im Jahre 1874 (a. a. O.) von Cl. Winkler gemachten lehrreichen Mittheilungen über die sächsische Wismuthindustrie gerade zu dem Theil, der sich auf das Wismuth von den Blaufarbenwerken bezieht, in fast wortgetreuer Wiedergabe in die meisten neueren Lehrbücher der Chemie (z. B. die von Roscoe und von Michaelis) übergegangen sind.

Wie dem aber auch sei: Hr. Classen hat die Pflicht, den sächsischen Blaufarbenwerken gegenüber seine Behauptung als eine übertriebene und unzutreffende öffentlich zurückzunehmen. Ausserdem wird er sich der Verpflichtung kaum entziehen können, diejenigen Wismuthsorten des Handels namhaft zu machen, die *nachweislich „ganze Procente von Kupfer, Eisen und Blei“* enthalten, damit Jeder wisse, welche Bezugsquellen er zu bevorzugen, welche er zu meiden hat.

Dass nicht alle Sorten des Handelswismuths den gleichen Reinheitsgrad besitzen wie das Raffinatwismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken, ist bekannt; dass sie aber sämmtlich in dem von Hrn. Classen behaupteten Grade verunreinigt seien, hat vor ihm noch Niemand weder zu behaupten gewagt, noch zu beweisen vermocht.

Wie die Verhältnisse thatsächlich liegen, ergiebt sich aus der folgenden Uebersicht, in welche ich ausser meinen eigenen früheren und neuen Bestimmungen die drei von Cl. Winkler (a. a. O.) aufgeführten Analysen (von v. Sill und von Barth) zur besseren Vergleichung mit aufgenommen habe.

	I. Sächs. Wismuth (Johanngeorgenst.?) [1] Schneider		II. Bolivian. Wismuth Schneider		III. Sächs. W. v. Sill	IV. Böhm. W. (Joachimsthal) v. Sill	V. Peruan. W. Barth	VI. Wism. von den Blaufarbenwerken Schneider	
	1.	2.	1.	2.[2]				1.	2.
Wismuth	99,031	99,390	99,053	99,069	99,77	99,32	93,372	99,791	99,745
Silber	0,092	0,188	0,083	0,621	0,05	0,38	—	0,070	0,066
Blei	—	—	—	—	—	0,30		0,084	0,108
Kupfer	0,308	0,090	0,258	0,156	0,08	Spur	2,058	0,027	0,019
Eisen	—	—	—	—	Spur	Spur		0,017	Spur
Zinn	—	—	—	—	—	—	4,57	—	—
Antimon	—	—	0,559	—	—	—		—	—
Arsenik	0,504	0,255	—	—	—	—	—	—	0,011
Tellur	—	—	—	0,140	—	—	—	—	—
Selen	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	—	0,10	—	—	Spur	0,042
	99,935	99,923	99,953	99,986	100,00	100,00	100,00	99,989	99,991

[1]) Diese beiden unter I verzeichneten Wismuthsorten, von der hiesigen Firma Lampe, Kaufmann & Co. bezogen, stammten höchst wahrscheinlich aus der Gegend von Johanngeorgenstadt; keinesfalls rührten sie von den Blaufarbenwerken her, da das von den letzteren gelieferte Handelswismuth kein oder nur sehr geringe Mengen (etwa 0,01 %) Arsenik enthält (siehe oben).

[2]) Die obigen Zahlen geben nur die Zusammensetzung des Wismuthbrodes an ohne die von der Oberfläche desselben abgetrennten Wülste und Tropfen. Da die letzteren an Silber erheblich reicher waren als das Brod, so dürfte der Silbergehalt der ganzen Metallmasse noch etwas grösser gewesen sein, als oben angegeben ist.

Die einzige von diesen sämmtlichen Wismuthsorten, die den Voraussetzungen des Hrn. Classen entsprechen würde, ist das unter V aufgeführte peruanische Wismuth, — jene Sorte, die ums Jahr 1869 von England aus auf den Markt gebracht wurde, bald aber — offenbar wegen ihrer grossen Unreinheit — wieder in den Hintergrund trat und die meines Wissens auch jetzt nur noch eine sehr untergeordnete Rolle spielt.[1])

In allen anderen Sorten erhebt sich die *Gesammtmenge der fremden Bestandtheile nicht bis auf 1 Procent* und sie sinkt in dem Wismuth von den Blaufarbenwerken (VI, 1) bis auf nahezu 0,2 % herab. *Der Gesammtgehalt an Kupfer, Eisen und Blei* beträgt — abgesehen vom peruanischen Wismuth — höchstens 0,308 % und erscheint im Wismuth von den Blaufarbenwerken (VI, 1 und 2) bis auf den geringfügigen Betrag von *0,127* % herabgemindert.

Dagegen enthalten fast sämmtliche in der Uebersicht verzeichneten Wismuthsorten *Silber* (0,05 %—0,62 %), von dessen ziemlich regelmässigem Vorkommen im Handelswismuth[2]) Hr. Classen gar nicht Kenntniss zu haben scheint, da er dieses Metalles mit keiner Silbe gedacht hat.

Soviel über das Wismuth des Handels. — Hören wir nun Hrn. Classen weiter. Den obigen Worten desselben schliessen sich (a. a. O. S. 134) unmittelbar die folgenden an:

> „Selbst das Wismuth purissimum, aus verschiedenen Bezugsquellen bis zu 60 Mark pro Kilogramm bezahlt, enthält genannte Metalle in Procenten und nicht, wie Hr. Schneider annimmt, in minimalen Mengen."

Dass die vorstehende Behauptung des Hrn. Classen, in dieser Allgemeinheit ausgesprochen, einer Ungereimtheit gleichkommt, springt nach dem Obigen ohne Weiteres in die Augen, denn wenn ein Handelswismuth von der Qualität der in der

[1]) Verglichen mit allen übrigen, schlägt diese Wismuthsorte — so zu sagen — dermaassen aus der Art, dass sie mit jenen eigentlich gar nicht in Parallele gesetzt werden kann. Auch flösst die Analyse (s. oben), da weder Kupfer und Eisen, noch Zinn und Antimon von einander getrennt wurden, kein besonderes Vertrauen ein.

[2]) Vergl. darüber meine Abhandl. Pogg. Ann. **91**, 409 u. dies. Journ. [2] **23**, 75; ferner Thürach, dies. Journ. [2] **14**, 309.

Uebersicht (S. 33) unter III, IV und VI aufgeführten Sorten der Reinigung unterworfen wird, so ist doch wohl soviel sicher, dass — das Reinigungsverfahren mag sein, welches es wolle — das erhaltene Präparat nicht unreiner sein wird, als das Rohmaterial, von dem ausgegangen wurde.

Mag sein, dass bei Anwendung geringer Sorten von Handelswismuth (z. B. solcher aus der Johanngeorgenstädter Gegend) ein Produkt erhalten wird, dessen Reinheitsgrad — namentlich in Bezug auf den Arsengehalt — zu wünschen übrig lässt; dass dasselbe aber, wennsonst die Reinigung durch Ausfällen von Subnitrat bewirkt worden war, *Kupfer*, *Eisen und Blei in Procenten* enthalten sollte, — diese Behauptung muss auch für solche Fälle als eine übertriebene erachtet werden, solange nicht durch sichere analytische Beläge die Richtigkeit derselben erwiesen ist.

Ich kann nicht wissen und habe auch kein Recht danach zu fragen, von welcher Seite Hrn. Classen unter der Bezeichnung Bismuth. met. puriss. ein so unreines Präparat, wie er angiebt, geliefert worden ist. Doch halte ich es für kaum glaublich, dass eine unserer bekannteren chemischen Fabrikfirmen unter solcher Bezeichnung ein so auffallend unreines Präparat abgegeben haben sollte. Dass der Ausdruck „purissimum“ nicht in aller Strenge und nicht im eigentlichen Sinne des Wortes verstanden sein will, ist zur Genüge bekannt: ohne absolute Reinheit verbürgen zu sollen, wird er gewohnheitsmässig da gebraucht, wo überhaupt ein relativ höherer Grad von Reinheit angedeutet werden soll und wo dann freilich — mindestens in vielen Fällen — das weit weniger anspruchsvolle Epitheton „depuratum“ den wahren Thatbestand deutlicher kennzeichnen würde. Doch wie gesagt: dass eine solide Firma ein Wismuth, welches „*Kupfer, Eisen und Blei in Procenten*“ enthält, als „*purissimum*“ bezeichnen und verkaufen sollte, halte ich für ausgeschlossen, wenigstens ist mir ein solcher Fall bisher nicht vorgekommen, so viel und so oft ich mich auch seit langen Jahren mit dem Wismuth beschäftigt habe.

Um indes auch in dieser Richtung Hrn. Classen auf der Fährte seiner Behauptungen prüfend zu folgen, habe ich von einigen Fabrikfirmen Bismuth. met. puriss. bezogen und habe

dasselbe der Analyse unterworfen. Die Ergebnisse waren die folgenden.

I.

Das zur Untersuchung vorliegende Metall war bezeichnet als Bismuth. met. puriss. in bac. Dasselbe war aus Johanngeorgenstädter Rohmaterial dargestellt und zwar durch Ausfällung als Subnitrat und Reduction des letzteren. Es zeigte auf dem Bruch der Stangen zwar lebhaften Metallglanz, aber eine mehr ins rein Weisse als ins Röthlichweisse getönte Farbe, was auf einen geringen Arsengehalt hinzudeuten schien.

Die Auflösung in Salpetersäure war vollkommen klar und farblos.

1. 2,031 Grm. gaben 2,2636 Grm. Wismuthoxyd, 0,0004 Grm. Kupferoxyd und 0,0013 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia (bei 103° getrocknet).

2. Aus 2,0465 Grm. konnte nach dem bei allen anderen Bleibestimmungen angewandten Verfahren eine erkennbare Menge Bleisulfat nicht abgeschieden werden.

Auch *Silber* war in nachweisbarer Menge nicht vorhanden; *Eisen* konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Es wurden also gefunden:

99,922 %	Wismuth
—	Silber
—	Blei
0,016 „	Kupfer
Spur von	Eisen
0,025 %	Arsenik
99,963 %.	

Der Gehalt dieses Wismuths an *Kupfer, Eisen und Blei* erreicht also noch nicht *0,02* %.

II.

Auch dies als Bismuth. met. puriss. bezeichnete Metall war, soweit ich habe erfragen können, aus Rohmaterial von Johanngeorgenstadt dargestellt; die Reinigung hatte durch Ausfällen von basischem Chlorid stattgefunden.

Die Auflösung in Salpetersäure war klar und völlig farblos.

1. 2,0535 Grm. gaben 2,287 Grm. Wismuthoxyd, 0,0013 Grm. Chlorsilber, 0,0005 Grm. Kupferoxyd und 0,0012 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia.

2. 2,045 Grm. gaben 0,0015 Grm. Bleisulfat.

Eisen war nur in einer unwägbaren Spur zugegen.

Die Zusammensetzung war also diese:

99,849 %	Wismuth
0,047 „	Silber
0,049 „	Blei
0,019 „	Kupfer
Spur von	Eisen
0,024 %	Arsenik[1])
99,989 %.	

Der *Kupfer-, Eisen- und Bleigehalt* beträgt also in diesem Wismuth zusammen *0,068* %.

III.

Dies Wismuth, von ähnlicher äusserer Beschaffenheit wie das unter II besprochene, war angeblich aus Rohmaterial von den Blaufarbenwerken dargestellt und ebenfalls durch Fällung als Oxychlorid gereinigt werden.

Auch die Auflösung dieses Metalles in Salpetersäure war klar und völlig farblos.

1. 2,0144 Grm. gaben 2,2444 Grm. Wismuthoxyd und 0,0008 Grm. Kupferoxyd.

2. 1,990 Grm. gaben 0,002 Grm. Bleisulfat.

Silber konnte gar nicht, *Eisen* und *Arsenik* konnten nur in Spuren nachgewiesen werden.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procentsätze:

---

[1]) Mit Rücksicht auf den in diesen beiden Wismuthsorten nachgewiesenen (zwar nur geringen, aber keineswegs unbedenklichen) Arsengehalt dürfte den Herren Fabrikanten dringend zu empfehlen sein, nicht Wismuth aus Johanngeorgenstädter Bezugsquellen zu verarbeiten, sondern solches von den sächsischen Blaufarbenwerken, welches nur etwa 0,010 % Arsen zu enthalten pflegt. Ich kann hinzufügen, dass in der hiesigen Königlichen Hofapotheke seit langen Jahren ausschliesslich und mit dem besten Erfolge Wismuth der letzteren Art (durch Gehe u. Co. in Dresden bezogen) zur Darstellung von Wismuthpräparaten verwendet wird.

99,892 %	Wismuth
—	Silber
0,065 „	Blei
0,032 „	Kupfer
Spur von	Eisen
Spur von	Arsenik
99,989 %.	

Der Gehalt an *Kupfer, Eisen und Blei* beträgt demnach zusammen *0,097* %.

Die Ergebnisse der drei-Analysen waren also in übersichtlicher Zusammenstellung diese:

	I.	II.	III.
Wismuth	99,922 %	99,849 %	99,892 %
Silber .	—	0,047 „	—
Blei . .	—	0,049 „	0,065 „
Kupfer .	0,016 „	0,019 „	0,032 „
Eisen .	Spur	Spur	Spur
Arsenik .	0,025 „	0,024 „	Spur
	99,963 %	99,989 %	99,989 %

IV.

Endlich und im Anschluss an die vorstehenden Analysen habe ich einen Versuch angestellt, um — worüber bis jetzt nichts Sicheres bekannt zu sein scheint — zu ermitteln, in welchem Verhältniss beim Fällen einer salpetersauren Lösung von Handelswismuth durch eine bestimmte Menge Wasser die fremden Metalle in der sauren Lauge gelöst bleiben, resp. in die Fällung von Subnitrat mitübergehen. Dabei habe ich nahezu dieselben Bedingungen einzuhalten mich bemüht, unter denen einst die Fällung des Wismuthsubnitrats für den Zweck der Atomgewichts-Bestimmung stattgefunden hatte.

10 Grm. Wismuth von den Blaufarbenwerken No. I (s. oben S. 29) wurden in einem mässigen Ueberschuss von Salpetersäure gelöst und die Lösung im dünnen Strahl (unter stetem Umrühren) in 400 Ccm. destillirtes Wasser von 50° langsam eingetragen. Sobald die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde der Niederschlag abfiltrirt, wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen und bei gelinder Wasserbadwärme getrocknet. Derselbe wog nahezu *6,5 Grm.*[1])

[1]) Diese verhältnissmässig geringe Ausbeute, die nur etwa $^2/_3$ von der gewöhnlich erreichten beträgt, erklärt sich daraus, dass die angewandte

Die saure Lauge und die Fällung wurden nun gesondert der Analyse unterworfen.

1. Die *saure Lauge* (nebst Waschflüssigkeit) wurde auf einen kleineren Rest eingedampft und dieser zu 200 Ccm. aufgefüllt; davon wurden 100 Ccm. zur Blei-, 100 Ccm. zur Bestimmung der anderen Metalle verwendet.

Es wurden für die ganze Lösung gefunden:

5,8928 Grm. Wismuthoxyd, 0,0092 Grm. Chlorsilber, 0,0118 Grm. Bleisulfat, 0,0031 Grm. Kupferoxyd und 0,0024 Grm. Eisenoxyd.

2. Der *Niederschlag* (*Subnitrat*) wurde in einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure gelöst, die Lösung gleichfalls zu 200 Ccm. aufgefüllt und ebenso verfahren wie oben.

Es wurden zusammen gefunden:

5,238 Grm. Wismuthoxyd, 0,0005 Grm. Bleisulfat (= 0,00034 Grm. Blei) und 0,0003 Grm. Kupferoxyd (= 0,00024 Grm. Kupfer).

Silber konnte nicht in bestimmbarer Menge abgeschieden, *Eisen* gar nicht nachgewiesen werden.

In der folgenden Zusammenstellung bedeutet

I. Die nach der obigen Analyse (S. 29) in 10 Grm. Wismuth No. I (von den Blaufarbenwerken) enthaltenen Bestandtheile, worin der ganz geringe Verlust der Analyse als Wismuth gerechnet ist.

II. Die in der sauren Lauge gefundenen festen Bestandtheile.

III. Die in dem gefällten Subnitrat gefundenen Metallmengen.

IV. Die unter III aufgeführten Werthe in Procente umgerechnet, zugleich als Ausdruck für die Zusammensetzung des Wismuths, welches das Subnitrat bei der Reduction geliefert haben würde.

Wismuthlösung etwas freie Salpetersäure enthielt und dass der Wasserzusatz ein ziemlich beschränkter war. Ist die Wismuthlösung von überschüssiger Säure möglichst frei und wird der Wasserzusatz bedeutend verstärkt, so steigt zwar die Ausbeute an Subnitrat, zugleich aber erhöht sich stetig die Gefahr, dass mit demselben ein Theil der fremden Metalle gefällt wird. Mit Rücksicht hierauf sind im vorliegenden Falle, wo es sich weit weniger um eine hohe Ausbeute als um möglichste Reinheit der Fällung handelte, die Verhältnisse so gewählt worden, wie oben angegeben ist.

	I.	II.	III.	IV.
Wismuth .	9,9802 Grm.	5,2832 Grm.	4,6960 Grm.	99,9893 %
Silber. . .	0,0070 „	0,0069 „	—	—
Blei . . .	0,0084 „	0,0081 „	0,0003(4) „	0,0064 „
Kupfer . .	0,0027 „	0,0025 „	0,0002(4) „	0,0043 „
Eisen . . .	0,0017 „	0,0017 „	—	—
	10,0000 Grm.	5,3024 Grm.	4,6965 Grm.	100,0000 %

Eine Vergleichung dieser Zahlen lässt erkennen, dass *unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen* die fremden Metalle fast vollständig in der sauren Lauge gelöst bleiben und dass nur minimale Mengen derselben (namentlich von Blei und Kupfer) in das gefällte Subnitrat (event. in das aus letzterem durch Reduction abgeschiedene Wismuth) übergehen.

Wie deutlich sich nun auch solche minimalen Mengen von Blei und Kupfer auf spectroskopischem Wege noch zu erkennen geben, so steht doch, wie ich wiederhole, ausser allem Zweifel, dass dieselben auf das Atomgewicht des Wismuths einen nachweisbaren Einfluss nicht auszuüben vermögen und zwar umsoweniger, als, wenn beide Metalle gleichzeitig vorhanden sind, sie sich aus naheliegenden Gründen in ihrer Wirkung auf das Atomgewicht bis zu einem gewissen Grade compensiren. Sollte es hierfür noch eines besonderen Beweises bedürfen, so sei bemerkt, dass ein Wismuth von der unter IV (s. oben) angegebenen Zusammensetzung das Atomgewicht zu 207,998, also fast genau zu 208 ergeben würde.

Hiernach erscheint denn der laute und warnende Hinweis des Hrn. Classen auf die durch Kupfer (und Eisen) — „also Metalle mit sehr niedrigem Atomgewicht!“ — angeblich bedingte Gefahr nicht minder hinfällig und bedeutungslos als der frühere, der besonders auf die (von Hrn. Classen weit überschätzte) störende Wirkung geringer Bleimengen gerichtet war.

Das im Vorstehenden beigebrachte Zahlenmaterial beweist, wie ich glaube, zur Genüge, dass auch die auf das *gereinigte Wismuth* bezügliche Behauptung des Hrn. Classen in der Allgemeinheit, in der er sie ausgesprochen hat, mindestens auf eine *starke Uebertreibung* hinausläuft.

Die Ergebnisse der oben (S. 38) mitgetheilten Analysen I, II und III, denen ich leicht noch andere ähnliche hinzufügen könnte, widersprechen schnurstracks jener Behauptung, denn wenn auch der darin gefundene geringe Arsengehalt den Wismuthsorten I und II keineswegs zur Empfehlung gereicht, so erhebt sich doch der *Kupfer- Eisen- und Bleigehalt* — und um diesen wesentlich war es ja Hrn. Classen zu thun — in keinem einzigen Falle bis auf 0,1 %, — ein Befund, der sich von den „*Procenten*“ des Hrn. Classen in greller Weise abhebt.

Der Versuch IV zeigt überdies, dass, wenn man von einem guten Rohmaterial ausgeht und bei der Fällung des basischen Nitrats auf den Vortheil einer möglichst grossen Ausbeute verzichtet, sich aller Wahrscheinlichkeit nach ein Wismuth erhalten lässt, welches selbst den besten fabrikmässig dargestellten Sorten an Reinheit weit überlegen und in dem (schon nach einmaliger Fällung als Subnitrat) der Gehalt an fremden Metallen bis auf etwa 0,01 % herabgemindert ist.[1])

Hiernach wird sich sagen lassen, dass ich mit den von mir zugegebenen „*minimalen Mengen*“[2]) fremder Stoffe der Wahrheit weit näher gekommen bin, als Hr. Classen mit seinen „*Procenten*“, für welche letzteren man übrigens die näheren analytischen Beläge mit Spannung von ihm noch erwarten darf.

---

[1]) Ich bin hiernach geneigt zu glauben, dass die Fällung des Wismuths als basisches Nitrat für den Zweck der Reinigung des Metalls wirksamer ist, als die Fällung unter der Form von basischem Chlorid, welche letztere nach den Beobachtungen des Hrn. Classen nur sehr langsam zum Ziele zu führen scheint; ganz besonders dann, wenn — wie in den vorliegenden Fällen — *Silber und Blei* im Spiele sind, dürfte die Fällung als basisches Nitrat unbedingt den Vorzug verdienen.

[2]) Wenn man solche minimalen Mengen, denen weder mit den gewöhnlichen Reagentien noch mit einer feinen Wage sicher beizukommen ist, als „Spuren“ bezeichnet, so entspricht das einem ganz allgemeinen chemischen Sprachgebrauch. Ich erinnere Hrn. Classen hieran mit dem Bemerken, dass ich mich des Wortes „Spuren“ nicht sowohl „mit Vorliebe“, als vielmehr in Fällen gleich dem vorliegenden „mit Recht“ bediene und dass ich mich desselben in diesem Sinne auch künftig bedienen werde, — selbst auf die Gefahr hin, Hrn. Classen damit ein Aergerniss zu bereiten.

Wenn Jemand, um seiner Meinung Geltung zu verschaffen, zu so starken Uebertreibungen greift, wie sie Hrn. Classen im Vorstehenden nachgewiesen worden sind, so kann man kaum befremdet sein, wenn er noch einen Schritt weiter geht und es unbedenklich findet, zur Erreichung seines Zweckes das Rüstzeug willkürlicher Annahmen in Bewegung zu setzen.

Wie in meiner Abhandlung über das Atomgewicht des Wismuths angegeben ist, habe ich das basische Nitrat nach dem Auswaschen und Trocknen durch Zusammenschmelzen mit verkohltem rohen Weinstein in einem hessischen Tiegel reducirt. Wahrscheinlich würde ich heute, wenn nochmals vor dieselbe Aufgabe gestellt, etwas anders verfahren; dass aber bei der damaligen Reduction das Wismuth einer besonderen Gefahr der Verunreinigung ausgesetzt gewesen sein sollte, vermag ich schlechterdings nicht einzusehen. Hr. Classen freilich ist anderer Meinung und er hat derselben einen mehr als befremdlichen Ausdruck gegeben in den Worten: „das Schneider'sche Metall enthielt sicher auch reichlich Silicium".

An dieser Bemerkung ist Nichts „*sicher*" als die erstaunliche Willkür, mit der Hr. Classen in mein Wismuth ein Element hineingedeutet hat, von welchem bisher noch niemals — weder im rohen noch im gereinigten Wismuth — auch nur Spuren nachgewiesen worden sind.

Also bei der mässigen Temperatur, die hinreicht, das so leicht reducirbare Wismuthoxyd zu reduciren und das nicht minder leicht schmelzbare Wismuth zu schmelzen, soll Kieselsäure der Tiegelmasse reducirt und Silicium dem Wismuth zugeführt worden sein! Kann Hr. Classen vielleicht Auskunft darüber geben, wie es sich dann erklärt, dass aus den Schmelzhäfen der Blaufarbenwerke, in denen die von quarzhaltiger Gangart begleiteten Wismutherze mit Kohle, Eisen und Schlacken eingeschmolzen werden und in denen denn doch eine ganz andere Temperatur herrscht, als bei meiner im kleinen Maassstabe ausgeführten Reduction ein Wismuth abgestochen wird, das nach allen damit angestellten Analysen nachweisbare Mengen von Silicium nicht enthält?

Und ferner: würde sich das Wismuth, wenn siliciumhaltig, in Salpetersäure völlig klar und ohne Ausscheidung gelöst haben, wie es thatsächlich der Fall gewesen ist?

Und endlich: ich habe das bei den ersten vier Versuchen erhaltene Wismuthoxyd (das also nach Hrn. Classens Theorie kieselsäurehaltig gewesen sein müsste) im Wasserstoffstrome reducirt und mit dem so erhaltenen Metall vier neue Versuche angestellt, deren Ergebnisse mit den der vier ersten genau übereinstimmten. Sollte Hr. Classen sich vielleicht der Meinung zuneigen, dass die angeblich vorhandene Kieselsäure auch durch Wasserstoff im Glasrohr reducirt worden sei?

Ich bin gespannt, seine Antwort auf diese Fragen zu hören. Wie sie aber auch lauten mag: — eine glückliche Stunde war's nicht, in der Hr. Classen auf den Gedanken an die Verkieselung des von mir benutzten Wismuths verfallen ist.

Willkürliche Annahmen und unbewiesene Voraussetzungen der eben gekennzeichneten Art stehen übrigens bei Hrn. Classen keineswegs vereinzelt da, wie sich aus Folgendem ergiebt.

Ich habe das reducirte Wismuth nach dem Umschmelzen mit etwas Salpeter und nach mehrmaligem Umschmelzen für sich behufs beschleunigter Erkaltung desselben auf eine reine Porzellanplatte ausgegossen. Darob erhebt Hr. Classen (a. a. O. S. 134) sofort den lauten Warnruf: „Bildung von Oxyd!" wodurch offenbar die Meinung erweckt werden soll, das von mir angewandte Metall sei sauerstoffhaltig gewesen.

Gesetzt nun, das Wismuth habe sich bei jener Procedur wirklich mit einer dünnen Anlaufschicht bekleidet — (eine Erscheinung, die übrigens bei reinem und nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitztem Metall so gut wie gar nicht einzutreten pflegt) — was berechtigt Hrn. Classen zu der Annahme, dass diese Anlaufschicht nicht vor der Benutzung des Metalls in geeigneter Weise beseitigt worden sei, wozu doch wahrlich nicht viel Einsicht und Geschick gehörte? Glaubt er allein die Cautelen zu kennen, mit denen eine Atomgewichts-Bestimmung zu umgeben ist und glaubt er mich über dieselben belehren zu müssen?

Diese Darlegungen werden zeigen, durch welche Mittel und auf welchen Wegen Hr. Classen versucht hat, das von mir zur Atomgewichts-Bestimmung benutzte Wismuth als einen wahren Ausbund von Unreinheit erscheinen zu lassen, denn nach seinen Vorstellungen hätte dasselbe nicht nur Kupfer,

Eisen und Blei im Betrage von Procenten, sondern auch „reichlich“ Silicium, ferner Sauerstoff und wer weiss was sonst noch enthalten. Und dies Metall hat — welch' ein Wunder! — Bi = 208 ergeben, — einen Werth also der, selbst wenn die von Hrn. Classen gefundene Zahl richtig wäre, der Wahrheit bis auf die bei der Höhe der hier in Betracht kommenden Zahlen geringfügige Differenz von 0,9 angenähert sein würde.

Schon dieser Umstand allein hätte genügen sollen, Hrn. Classen auf das Missliche und Gewagte seiner Uebertreibungen wie Unterstellungen aufmerksam zu machen und ihn zu einiger Vorsicht zu mahnen; doch scheint es fast, als seien ihm über aller Gereiztheit und Voreingenommenheit die ruhige sachliche Erwägung und die Objectivität des Urtheils völlig abhanden gekommen.

Fragt man endlich nach dem Erfolge, den Hr. Classen mit dem geräuschvollen Aufgebot der gegen mich ins Feld geführten Argumente erzielt hat, so erweist sich derselbe als ein äusserst dürftiger und geringer. Ich finde auch jetzt Nichts weiter zuzugeben, als was ich bereits in meinen Bemerkungen (a. a. O. S. 560) eingeräumt habe, — nämlich dies: dass in dem von mir zur Atomgewichts-Bestimmung benutzten Wismuth möglicherweise oder sagen wir wahrscheinlich minimale Mengen von Blei (und vielleicht auch von Kupfer) enthalten gewesen sind, — Mengen indes, deren Einfluss auf das Atomgewicht des Wismuths sich nach den oben S. 40 beigebrachten Zahlennachweisen als *ein geradezu verschwindender* darstellt.

Ganz dieselbe Bewandniss hat es mit den von Hrn. Classen gegen Marignac erhobenen Einwänden, soweit sich dieselben auf die angebliche Unreinheit des von letzterem benutzten Wismuthoxyds beziehen. Darüber wäre überhaupt kein Wort mehr zu verlieren, wenn es nicht geboten erschiene, Hrn. Classen etwas tiefer, als er eingedrungen ist, in das Verständniss der Versuche von Marignac einzuführen.

Indem Hr. Classen (a. a. O. S. 136) berichtet, dass Marignac zur Reindarstellung von Wismuthoxyd käufliches basisches Wismuthnitrat benutzt habe, fügt er bezüglich des letzteren hinzu: „welches durch fractionirte Fällung gereinigt wurde.“

Davon steht in Marignac's Original-Abhandlung (die Hr. Classen demnach gar nicht gelesen zu haben scheint) Nichts geschrieben. Marignac hat durch Behandlung eines Ueberschusses von basischem Wismuthnitrat mit Salpetersäure eine möglichst neutrale und gesättigte Lösung von Wismuthnitrat dargestellt und hat aus dieser durch Wasserzusatz nacheinander 3 Fractionen von basischem Nitrat gefällt, — nicht zum Zweck der Reinigung, sondern um jede Fraction für sich durch Glühen in (das zu den späteren Versuchen bestimmte) Wismuthoxyd zu verwandeln. Dabei wurde von der gewiss berechtigten Voraussetzung ausgegangen, dass ein etwa vorhandenes fremdes Metall nicht in gleichem Verhältniss in die einzelnen Fractionen der Fällung übergehen werde und dass folglich auch die aus diesen Fractionen dargestellten 3 Sorten von Wismuthoxyd bei Anwesenheit eines fremden Metalles das Atomgewicht *nicht in gleicher Höhe* ergeben würden.

Da nun in den von Marignac ausgeführten Versuchen I 1, 2, II 3, 4, III 5, 6, zu denen je eine Sorte von Wismuthoxyd gedient hatte, übereinstimmende Resultate erhalten wurden, so konnte daraus mit hoher Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass in dem angewandten Wismuthoxyde ein fremdes Metall — also auch Blei — in einer das Atomgewicht bemerkbar beeinflussenden Menge überhaupt nicht enthalten gewesen sei.

Unter diesem (Hrn. Classen anscheinend verschlossen gebliebenen) Gesichtspunkte betrachtet, führen die Bestimmungen von Marignac zu demselben Schluss, den ich aus dem oben S. 38 u. 39 mitgetheilten Versuche zu ziehen mich berechtigt halte: dass ein irgendwie belangreicher Blei- (und Kupfer-)gehalt in dem von mir und von Marignac benutzten Wismuth, resp. Wismuthoxyde mehr in der Einbildung des Hrn. Classen besteht, als er in Wirklichkeit begründet ist.

Auch was Hr. Classen gegen die von Marignac befolgte Methode eingewendet hat, entbehrt nach meinem Dafürhalten der sicheren Begründung. Wer die Original-Abhandlung von Marignac mit Aufmerksamkeit gelesen hat, wird mit mir unter dem Eindruck stehen, dass bei Ausführung der bezüglichen Versuche mit bewährter Meisterschaft und mit der

äussersten Vorsicht zu Werke gegangen ist. Nichts beweist daher, dass es Marignac nicht gelungen sei, die Temperatur innerhalb der von Bailey angegebenen Grenzen zu halten und die vollständige Zersetzung des Wismuthnitrats ohne Verlust an gebundener Schwefelsäure zu bewirken. Die nahe Uebereinstimmung der von ihm erhaltenen Zahlen ist nur geeignet, dieser Voraussetzung als Stütze zu dienen.

Nach Hrn. Classen freilich, dem auch die (ihm offenbar höchst unbequeme) nahe Coincidenz der von Marignac gefundenen Atomzahl mit der von mir beobachteten nur als ein *Spiel des Zufalls* gilt, wäre die gute Uebereinstimmung, die die Versuche von Marignac unter einander zeigen, lediglich die Folge davon, „dass Marignac 7 Versuche[1]) unter ganz gleichen Verhältnissen und, was nicht richtig war (trotz anerkannter Autorität!), mit gleichen Substanzmengen ausführte."

Mit der im Tone überlegenen Besserwissens gemachten Einschaltung „*was nicht richtig war (trotz anerkannter Autorität!)*" wäre denn Marignac durch Hrn. Classen eine gründliche Zurechtweisung ertheilt.

Sollte Hr. Classen wirklich an der Einbildung leiden, dass Marignac betreffs eines Kunstgriffs, der jedem Anfänger auf dem Gebiete der Atomgewichts-Bestimmung geläufig ist, seiner Belehrung und Zurechtweisung bedürfe? Hat er denn nicht erkannt, was doch luce clarius ist, dass hier ein Ausnahmefall vorliegt, — dass Marignac gegen das Herkommen und ganz gegen seine sonstige Gewohnheit[2]) von der Anwen-

---

[1]) Es sind deren nur 6 angestellt worden.

[2]) Hr. Classen braucht in der Abhandlung von Marignac nur 2 Seiten zurückzuschlagen, um sich zu überzeugen, dass Marignac bei seinen Versuchen, das Atomgewicht des Wismuths durch Reduction von Wismuthoxyd in Wasserstoff zu ermitteln, Substanzmengen angewendet hat, die im Verhältniss von 1 : 2,6 schwankten, — also innerhalb viel weiterer Grenzen, als Hr. Classen sie bei seinen Versuchen einzuhalten für gut und nöthig befunden hat.

Diese Versuche und die dabei gefundene Zahl (208,6) würden demnach einwandfrei sein, wenn die angewandte Methode nicht eine Fehlerquelle aufwiese, auf welche Marignac selbst aufmerksam gemacht hat und unter deren Einwirkung das Atomgewicht sich zu hoch ergeben musste; soviel aber lässt sich aus diesen Versuchen mit einiger Sicherheit folgern, dass das Atomgewicht des Wismuths *unter 208,6* liegen müsse.

dung steigender Substanzmengen abgesehen hat, um einer vollständigen und gleichmässigen Umsetzung des Nitrats in Sulfat ohne Verlust gebundener Schwefelsäure sicher zu sein, was bei Uebertragung der Versuche in einen erheblich grösseren Maassstab wahrscheinlich nicht in gleichem Grade der Fall gewesen sein würde.[1])

Man kann ja zugeben, dass diese nothwendige Beschränkung der Methode nicht gerade zur Empfehlung gereicht, dass aber die nahe Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate sich *lediglich* aus der Anwendung nahezu gleicher Substanzmengen erklären und dass dieselbe daher jeder Beweiskraft entbehren sollte, — diese Annahme des Hrn. Classen muss als eine viel zu weitgehende und durchaus willkürliche mit aller Entschiedenheit von der Hand gewiesen werden.

Schliesslich und um seiner abfälligen Kritik über die Bestimmung von Marignac einen (in seinem Sinne) würdigen

---

[1]) In ähnlichem Sinne habe ich mich schon früher (s. dies. Journ. [2] **30**, 249) über die Bestimmung von Marignac ausgesprochen und zwar lauteten die Worte:

„Etwas auffallend könnte es erscheinen, dass Marignac — entgegen einem bei der Ausführung von Atomgewichts-Bestimmungen vielbewährten Grundsatze — bei allen Versuchen nahezu die gleiche Quantität Wismuthoxyd angewendet hat. Doch mag es im vorliegenden Falle schwierig sein, bei Anwendung erheblich grösserer Substanzmengen mit gleicher Sicherheit wie im kleineren Maassstabe eine gleichmässige Zersetzung des Wismuthnitrats herbeizuführen."

Daneben halte man das, was sich bei Hrn. Classen a. a. O. S. 137 in der Fussnote verzeichnet findet:

„Herr Schneider findet die Grenzen der von mir angewendeten Substanzmengen (19—36 Grm.) noch nicht genügend variirend, hält aber selbstverständlich die von Marignac angewendeten ganz gleichen Mengen (2,6, 2,8, 2,7, 2,8, 2,8, 2,79 Grm. Bi_2O_3) für genügend abweichend."

Wenn Jemand behauptete, dass Hr Classen mit dieser letzteren Bemerkung in das trübe Fahrwasser der Gehässigkeit hineingerathen sei, so würde sich dagegen kaum Etwas einwenden lassen. Ich meinerseits beschränke mich darauf, Hrn. Classen unter Hinweis auf den Wortlaut der beiden vorstehenden Citate die Frage vorzulegen: Heisst das *sachgemäss*, — heisst das *correct* referiren? Wenn die Beweisführung solche Wege beschreitet, so muss es um das, was bewiesen werden soll, nicht auf das Beste bestellt sein.

Abschluss zu geben, hat Hr. Classen sich a. a. O. S. 137 zu der Erklärung verstiegen, dass „die von Marignac ermittelte Atomzahl überhaupt keinen Werth“ habe.

Hr. Classen ist der erste Chemiker, der es fertig gebracht hat, *eine Atomgewichts-Bestimmung von Marignac für völlig werthlos* zu erklären und er hat sich damit eine Priorität erworben, um die weder ich noch Andere ihn beneiden. Sehe er zu, vor wie viel Thüren er mit diesem absprechenden Urtheil Anklang und Zustimmung findet. Mir scheint, dass es eines deutschen Chemikers nicht ganz würdig war, in dem meisternden Tone, der hier anklingt, abzuurtheilen über die (voraussichtlich) letzte Arbeit eines Mannes von den Verdiensten und den Jahren Marignac's, — eines der Nestoren unserer Wissenschaft, dessen Name in der Geschichte der Atomgewichts-Bestimmungen neben dem von Stas in alle Zukunft mit Ruhm und Auszeichnung genannt werden wird.

Berlin, im April 1891.

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

IX. Ueber die Luteorhodiumsalze.

Wiederholt habe ich versucht, durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorpurpureorhodiumchlorids mit starkem Ammoniakwasser in zugeschmolzenen Röhren Luteorhodiumsalze darzustellen. Da aber die hierdurch entstehende Lösung nach Verdunsten des Ammoniaks beim Kochen mit conc. Salzsäure fast alles Rhodium als Chloropurpureochlorid abschied und sich auch nicht in anderen Beziehungen verschieden von Roseorhodiumchlorid verhielt, neigte ich schliesslich der Annahme zu, die Luteorhodiumsalze seien nicht existenzfähig, und dass die Andeutungen solcher, welche ich früher[1]) glaubte erhalten zu haben,

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 402.

doch vielleicht auf einem Irrthum beruhen möchten. Auch nicht durch mehrstündiges Erhitzen von Roseorhodiumoxydhydrat mit conc. Ammoniakwasser in geschlossener Röhre erhielt ich ein besseres Resultat. Jedoch versuchte ich noch ein Verfahren, durch welches ich Luteokobaltsalze erhalten hatte, allerdings nur beim Zusetzen eines Roseosalzes, nämlich zweckmässiges Erhitzen des Natrium-Roseokobaltpyrophosphats.[1]) Beim Erhitzen von etwa 10 Grm. des entsprechenden Rhodiumsalzes[2]) auf 110° trat nach einer Woche nun deutlich genug Zersetzung ein; das weisse Salz wurde gelb und grösstentheils in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich. Der beim Auswaschen mit Wasser bleibende, völlig weisse Rückstand wurde in salzsaurem Wasser gelöst, und letztere Lösung mit halbverdünnter Salpetersäure gefällt. Der weisse, krystallinische Niederschlag wurde mit derselben Salpetersäure und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Unter dem Mikroskop war er dem Roseorhodiumnitrat ganz ähnlich, aber bestand doch, etwa zur Hälfte, aus Luteorhodiumnitrat. Denn das lufttrockne Salz verlor beim 24stündigen Stehen neben Vitriolöl nur Spuren und bei 24stündigem Verweilen bei 100° nur 2,57 % Wasser, während Roseorhodiumnitrat 4,58 % Wasser bei 100° abgiebt. Bei diesem Erhitzen müsste nun alles Roseorhodiumnitrat in Nitratopurpureonitrat übergegangen sein, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, während das vorhandene Luteonitrat unverändert geblieben sein müsste. Allerdings ist auch das letztgenannte Salz (wie sich später zeigte) keineswegs leicht löslich, aber doch bei weitem löslicher als das Nitratonitrat. Das erhitzt gewesene Gemenge wurde daher auf dem Filter mit kaltem Wasser behandelt, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr durch überschüssiges Natriumpyrophosphat gefällt wurde. Hierdurch wird nämlich auch aus äusserst verdünnten Lösungen von Luteorhodiumsalzen ein weisser, seideglänzender Niederschlag abgeschieden, der im Aussehen nicht von dem analogen Natrium-Roseorhodiumpyrophosphat zu unterscheiden ist, welch' letzteres Salz jedoch hier unmöglich vorliegen konnte, weil alles Roseonitrat in Nitratonitrat umgebildet war, welches durch Natriumpyrophosphat nicht

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 260. [2]) Das. **34**, 404.

gefällt wird. Bei diesem Ausziehen mit kaltem Wasser bleibt nun fast alles Nitratonitrat unverändert zurück (die geringe Menge, die in Lösung geht, kann aus der Mutterlauge von dem pyrophosphorsauren Doppelsalze durch überschüssige Salpetersäure abgeschieden werden), während die Lösung wesentlich Luteonitrat enthält, und durch Natriumpyrophosphat im Ueberschuss gefällt wird. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene Luteorhodiumdoppelsalz wurde in einer möglichst kleinen Menge salzsauren Wassers gelöst und wieder mit Salpetersäure gefällt. Das so abgeschiedene weisse Nitrat wurde mit halbverdünnter Salpetersäure von Salzsäure, Natron und Pyrophosphorsäure befreit und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die kaltwässrige Lösung dieses Salzes gab nun mit Natriumpyrophosphat das prachtvoll seideglänzende Natriumdoppelsalz, mit Ferridcyankalium einen braungelben, mit Salpetersäure einen reinen krystallinischen Niederschlag, welch' letzteren zwar den auf dieselbe Weise gefällten Roseorhodiumsalzen zum Verwechseln ähnlich waren, aber nicht Roseosalze sein konnten, weil das ursprünglich vorhandene Roseosalz schon die Gestalt von Nitratosalz hatte; und weil die Nitratlösung beim Kochen mit Salzsäure kein Chloropurpureorhodiumchlorid abschied. Dazu kommt, dass die Nitratlösung zwar nicht durch gewöhnliches orthophosphorsaures Natron gefällt wurde, aber, wenn zugleich Ammon zugesetzt wurde, sofort einen reichlichen weissen Niederschlag gab, der sich bald in centimeterlange, glänzende Nadeln veränderte. Diese Reaction zeigen sowohl die Luteochromsalze[1]) als die Luteokobaltsalze[2]), die Roseorhodium- sowie die Roseochrom- und Roseokobaltsalze aber nicht.

Da es hiernach als sicher festgestellt betrachtet werden konnte, dass die Luteorhodiumsalze existenzfähige, und noch dazu sehr beständige Verbindungen waren, versuchte ich nochmals durch Erhitzen von 6 Grm. Chloropurpureorhodiumchlorid mit 80 Ccm. conc. (25 procent.) Ammoniakwasser in zugeschmolzener Röhre dieselben darzustellen; diesmal wurde aber ununterbrochen 24 Stunden lang auf 100°—102° erhitzt. Nach dieser Zeit waren nur 0,6 Grm. Chloropurpureochlorid zurückgeblieben. Nach Verdunsten des Ammoniaks wurde die Lösung mit halb-

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 27. [2]) Dass. [2] 35, 436.

verdünnter Salpetersäure gefällt, der weisse Niederschlag mit derselben Salpetersäure salzsäurefrei und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Dieses Salz war noch ein Gemenge von Roseo- und Luteonitrat, es verlor jedoch, an der Luft und dann neben Vitriolöl getrocknet, bei 24 stündigem Erhitzen auf 102° nur 0,80 % Wasser. Da das Roseorhodiumnitrat hierbei 4,58 % verliert, das Luteosalz aber nichts, so bestand das Salz aus 82,5 % Luteo- und 17,5 % Roseonitrat, welche auf die oben beschriebene Weise getrennt wurden. Im Ganzen wurden so 5,48 Grm. der gemischten lufttrocknen Nitrate erhalten (Rechnung 5,71 Grm.) und hieraus 4,29 Grm. Luteonitrat (aus den 5,48 Grm. vermischten Salzes berechnen sich 4,49 Grm.) sammt 0,71 Grm. Nitratonitrat (Rechnung 0,94 Grm.)

Bei viertägigem Erhitzen von 3 bis 5 Grm. Chloropurpureorhodiumchlorid mit conc. Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bleiben nur einige Centigramme Chloropurpureochlorid ungelöst zurück, und das sich beim Erkalten der Röhre in ziemlich grossen Krystallen ausscheidende Luteochlorid ist fast absolut von Roseosalz frei.

Die Luteorhodiumsalze zeigen die nämlichen auffälligen Analogien mit den Roseorhodiumsalzen wie ich sie früher für die entsprechenden Chrom- und Kobaltverbindungen nachwies, und zwar ist die Aehnlichkeit bei den Rhodiumsalzen noch täuschender, weil die Luteo- und Roseosalze hier nicht einmal verschieden gefärbt sind. Die einzigen Reactionen, durch welche ich sie zu unterscheiden vermochte, sind die oben erwähnten, dass die Roseosalze sich in Purpureosalze überführen lassen, jedoch nur, wenn es gelingt, sie zuerst als Chlorid, Bromid, Jodid oder Nitrat zu erhalten, und dass die Luteosalze aus Lösungen, die durch Ammoniak nicht afficirt werden, sich als das nadelige normale Orthophosphat abscheiden lassen.

Luteorhodiumnitrat, $(Rh, 6NH_3).3NO_3$.

Die Darstellungsweise ist oben angegeben. Durch verdünnte Salpetersäure gefällt, stellt das Salz ein schneeweisses, feines Krystallpulver dar, ausschliesslich aus sehr kleinen quadratischen Tafeln und Aggregaten solcher bestehend. In millimetergrossen Krystallen derselben Gestalt, aber durch

verschiedene Pyramiden zugeschärft, wird es durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhalten. Wird die verdünnte Lösung mit sehr überschüssiger conc. Salpetersäure gefällt, so ist der Niederschlag voluminös und besteht ausschliesslich aus Nadeln, die gewöhnlich unter Winkeln von 60° und 120° verwachsen sind und häufig sechsstrahlige Sterne bilden, genau wie es bei dem Luteochrom-, Luteokobalt-, Roseochrom-, Roseokobalt- und Roseorhodiumnitrat unter denselben Umständen der Fall ist. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur Spuren. Wird es mehrmals mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet, so hinterbleibt die berechnete Menge wasserfreien Luteochlorids, so dass die Salpetersäure auf diese Weise sehr genau bestimmt werden kann.

0,6509 Grm. (umkrystallisirt, bei 100° getrocknet) lieferten auf die eben erwähnte Weise 0,5189 Grm. reines Luteorhodiumchlorid, die beim Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure 0,1717 Grm. Rhodium ergaben.

		Rechnung:	Gefunden:
Rh	103[1])	26,34	26,38
$6NH_3$	102	26,09	—
$3NO_3$	186	47,57	47,43
$(Rh, 6NH_3).3NO_3$	391	100,00	—

1 Theil des Salzes löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 48 bis 49 Theilen Wasser.

---

[1]) In meiner ersten Arbeit über diese Verbindungen (dies. Journ. [2] **27**, 433) habe ich das Atomgewicht des Rhodiums zu 103 (O = 16) bestimmt. Ich bezeichnete damals, und bezeichne noch das Resultat als ein vorläufiges, da, wie die Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen genugsam lehrt, es nicht hinreicht, eine und dieselbe Methode zu verwenden. So wird man bei gewissenhafter Arbeit immer dieselbe Zahl finden. Was von einer endgültigen Atomgewichtsbestimmung verlangt wird — wenn es überhaupt erlaubt ist, einen solchen Ausdruck zu gebrauchen — ist, dass wenigstens zwei, möglichst verschiedene Wege zu demselben Resultat geführt haben. Daher ist nach der Arbeit der Herren Seubert und Koppé (Ann. Chem. **260**, 314), welche die meinige einfach wiederholt haben — weder mehr noch weniger — und, wie ich mit Vergnügen constatire, ganz dasselbe Resultat erhalten haben, das Atomgewicht des Rhodiums nur erst vorläufig festgestellt. Das Einzige, was durch diese Wiederholung dargethan worden ist, ist, dass meinen Versuchen kein namhafter persönlicher Fehler anhaftet.

10,0089 Grm. der bei 18,7° gesättigten Lösung hinterliesen beim Eindampfen 0,2029 Grm. Salz: 1 Theil löst sich bei 18,7° in 48,3 Theilen Wasser.

9,0618 Grm. der bei 16,9° gesättigten Lösung hinterliessen 0,1805 Grm. Salz: 1 Theil löst sich in 49,2 Theilen Wasser von 16,9°

Die kalt gesättigte Lösung zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure fällt sogleich vollständig das unveränderte Salz. Selbst die mit 5 Vol. Wasser verdünnte Lösung wird sogleich und sicherlich vollständig durch verhältnissmässig wenig conc. Salpetersäure gefällt.

1 Vol. conc. Salzsäure fällt nicht sogleich, aber beim Schütteln und Stehenlassen einen diamantglänzenden Niederschlag des Chlorids.

Halbverdünnte Bromwasserstoffsäure fällt sofort weisse, glänzende Krystalle des Bromids. Die Fällung scheint vollständig zu sein.

Jodkaliumlösung giebt fast sogleich einen schwach blassgelben Niederschlag von auch unter dem Mikroskop kleinen Oktaëdern und sechsseitigen Tafeln.

Verdünnte Schwefelsäure fällt nicht, selbst beim Stehenlassen.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure giebt sogleich eine sicherlich vollständige Fällung eines weissen, feinpulverigen Niederschlages, der selbst bei starker Vergrösserung nicht erkennbar krystallinisch erscheint; aus der mit 5 Vol. Wasser verdünnten Lösung setzt sich der Niederschlag schneller und zeigt sich bei starker Vergrösserung als aus kleinen abgerundeten, oftmals verwachsenen Oktaëdern bestehend.

Wasserstoffplatinchlorid fällt reichlich chamoisgelb. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag in kleinen, dünnen, verfilzten Nadeln. Aus verdünnter Lösung (1:5) ist er orangegelb und bildet mikroskopische Aggregate von zu vier verwachsenen Krystallen. Die Gestalt ist der des Roseokobaltnitratplatinchlorids[1]) ganz ähnlich.

Wasserstoffplatinchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, giebt prachtvoll glänzenden, hellgelben

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 53.

Niederschlag, ausschliesslich aus dünnen, fast regelmassigen sechsseitigen Tafeln bestehend.

Kaliumplatinchlorür giebt denselben Niederschlag wie in der Chloridlösung (s. u.).

Wasserstoffgoldchlorid erzeugt prächtig seidenglänzenden, strohgelben Niederschlag von selbst vor dem blossen Auge deutlichen Nadeln.

Quecksilberchlorid fällt nicht; auf Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure aber so reichlich, dass das Ganze fast gesteht zu weisser Masse von mikroskopischen, dünnen, verfilzten Nadeln. Natriumquecksilberchlorid giebt sofort denselben Niederschlag.

Gewöhnliches orthophosphorsaures Natron fällt nicht, aber auf Zusatz von Ammoniak erscheint reichlicher Niederschlag, anfangs fast amorph, bald sich aber in lange Nadeln verwandelnd (s. u.). Natriumpyrophosphat giebt auch in ganz verdünnten Lösungen einen prächtig glänzenden, schneeweissen Niederschlag des Natriumdoppelsalzes (s. u.).

Natriumdithionat, in geringer Menge zugesetzt, fällt einen so reichlichen Niederschlag von langen dünnen Nadeln, dass das Ganze fast gesteht. Im Ueberschuss des Fällungsmittels ist der Niederschlag löslich.

Kaliumchromat fällt citrongelben, feinkörnigen Niederschlag; unter dem Mikroskop zeigt er sich aus äusserst kleinen Oktaëdern bestehend.

Kaliumdichromat fällt orangegelb. Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen, sehr kleinen Nadeln, gewöhnlich unter schiefen Winkeln verwachsen.

Kaliumpermanganat fällt glänzend violettroth. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag besonders sechsseitige Tafeln.

Jod in Jodkalium: das Ganze gesteht zu graugrüner, etwas cantharidenglänzender Masse; unter dem Mikroskop erscheint sie als äusserst kleine, verfilzte Nadeln.

Ammoniumoxalat fällt nicht sogleich, aber beim Schütteln oder Ammoniakzusatz sicherlich vollständig. Weisser, krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop vielerlei

Aggregate, wie es scheint, ausschliesslich von rechtwinkeligen Formen aufgebaut.

Ferrocyankalium in geringer Menge: das Ganze gesteht zu fast weissem Magma von auch unter dem Mikroskop undeutlichen, kleinen Nadeln.

Ferridcyankalium scheidet auch aus verdünnten Lösungen (1:200) bald matt orangegelben Niederschlag von selbst dem blossen Auge erkennbaren Nadeln ab (unter dem Mikroskop zeigen sie sich häufig parallel verwachsen). Wird die gesättigte Nitratlösung mit 2 Vol. halbverdünnter Salzsäure verdünnt, so ist der Niederschlag olivengelb und besteht aus kürzeren und dickeren, aber doch nicht wohlausgebildeten Nadeln; wird sie dagegen mit 2 Vol. conc. Salzsäure gemischt, so entsteht der Niederschlag erst allmählich, ist gelbbraun und zeigt dieselben scharf ausgebildeten, augitischen Formen, wie die analogen Roseo- und Luteosalze, in stark salzsaurer Lösung gefällt.

Kobaldidcyankalium verhält sich ganz ähnlich. Aus verdünnter Nitratlösung (1:250) ist der Niederschlag schneeweiss und matt; aus stark salzsaurer erscheint er langsamer, ist auch dann fast ganz weiss, aber glänzend und deutlich krystallinisch in denselben Formen wie das Ferridcyanid.

Luteorhodiumchlorid, $(Rh, 6NH_3).Cl_3$.

Ueber die Darstellung siehe oben. Aus heisser, stark salzsaurer Lösung abgeschieden, ist das Salz wasserfrei. So scheidet es sich auch durch Zusatz von conc. Salzsäure zu der verdünnten Lösung oder zu der des Nitrats ab (s. o.), und zwar als diamantglänzender Niederschlag von rhombischen Tafeln von $57^1/_2{}^0 - 58^1/_2{}^0$, oftmals zu fast regelmässigen sechsseitigen Tafeln abgeschnitten[1]), oftmals zu flachen Prismen verlängert. Nicht selten kommen auch dicke Nadeln vor, die dann bisweilen eigenthümlich gekrümmt sind. Beim Verdunsten der ganz neutralen Lösung neben Vitriolöl krystallisirt das Salz in schönen, grossen, äusserst leicht verwitternden

[1]) Vergl. Roseokobaltbromid (dies. Journ. [2] **31**, 62), Luteokobaltchlorid (das. [2] **35**, 418), Roseochrombromid (das. [2] **23**, 34), Luteochrombromid (das. [2] **30**, 19), Luteochromjodid (das. [2] **30**, 32).

Krystallen, die auf 1 At. Rhodium 1 Mol. Wasser halten. Während das Kobaltsalz wasserfrei ist, das Chromsalz aber auf 1 At. Chrom 1 Mol. Wasser enthält, kommen somit bei dem Rhodiumsalz beide Formen vor.

0,9463 Grm. klare Krystalle, aus neutraler Lösung neben Vitriolöl angeschossen und zwischen Filtrirpapier von Mutterlauge sorgfältig befreit, verloren in gewöhnlicher Luft in 24 Stunden 0,0536 Grm., wobei sie weiss und porcellanartig wurden, dann bei 100° nur noch 0,0011 Grm.

0,3293 Grm. des entwässerten Salzes gaben, in stark verdünnter salpetersaurer Lösung mit Silbersalpeter gefällt, 0,4539 Grm. AgCl.

0,3510 Grm. (desgl.) gaben 84 Ccm. Stickstoff feucht gemessen, bei 753,5 Mm. Druck und 20,0°.

0,2711 Grm. des aus salzsaurer Lösung auskrystallisirten wasserfreien Salzes lieferten 0,0898 Grm. Rhodium.

		Rechnung:	Gefunden:	
			entwässert	wasserfrei
Rh	103	33,07	—	33,12
6 N	84	26,97	27,06	—
18 H	18	5,77	—	—
3 Cl	106,5	34,19	34,10	—
$(Rh\,6NH_3).Cl_3$	311,5	100,00	—	—
H_2O	18	5,46	5,71	—

Das Salz löst sich leicht in Wasser. Bei 8° erfordert es nur 7—8 Thle. Wasser zur Lösung. Auch bei mehrstündigem Erhitzen der mit ein paar Vol. Salzsäure versetzten Lösung des Salzes im Wasserbade geht es nicht in Chloropurpureochlorid über.

Ein 2 procent. Lösung verhält sich gegen viele Reagentien wie die Nitratlösung, gegen andere zeigt sie dagegen ein besonderes Verhalten. So giebt:

Natriumplatinchlorid sofort und vollständig eine orangegelbe Fällung, wesentlich aus mikroskopischen, sehr kleinen, sechsseitigen Tafeln und sehr kurzen, gerade abgeschnittenen sechsseitigen Prismen bestehend. In einer Lösung, die nur 0,2% des Chlorids enthält, wird dagegen ein prachtvoll glänzender, gelber Niederschlag erhalten von dünnen, quadratischen und achtseitigen Tafeln, die jedoch sehr bald beim Stehen unter der Flüssigkeit in das vorhergehende Salz übergehen, welches hier in weit grösseren und deutlicheren sechsseitigen Tafeln und Prismen auftritt. Das Verhalten erinnert folglich voll-

ständig an das des Luteochrom-[1]) und Luteokobaltchlorids.[2]) Wird die 2 proc. Lösung des Chlorids mit verdünnter Salzsäure versetzt, so erzeugt Wasserstoffplatinchlorid einen reichlichen, chamoisgelben Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus langen, dünnen Nandeln bestehend zeigt, und der beim Waschen mit kaltem Wasser Luteorhodiumchlorid verliert und sich in das hexagonale Salz verwandelt.[3])

Kaliumplatinchlorür fällt chamois gefärbten Niederschlag, selbst bei starker Vergrösserung nur undeutlich krystallinisch. Aus der 0,2 procent. Lösung ist der Niederschlag glänzend krystallinisch und erscheint unter dem Mikroskop als aus gerade abgeschnittenen Nadeln bestehend oder als kurze, rectanguläre Tafeln, auf allen 4 Seiten parallel gestreift, sodass die Diagonalen deutlich hervortreten. Das Nitrat liefert in derselben Verdünnung denselben Niederschlag, jedoch hauptsächlich die Nadeln.

Quecksilberchlorid fällt sogleich dicken, schneeweissen Niederschlag, aus mikroskopischen, kleinen, verfilzten Nadeln bestehend.

Wasserstoffgoldchlorid erzeugt rein gelben, körnig krystallinischen Niederschlag, dessen Krystalle unter dem Mikroskop undeutlich ausgebildet erscheinen, aber doch nicht selten rhombische und sechsseitige Tafeln zeigen.

Wasserstoffsiliciumfluorid giebt in der mit 5 Vol. Wasser verdünnten Lösung schon dem blossen Auge erkennbare, lange, glänzende Nadeln.

Kaliumchromat giebt sehr bald gelben Niederschlag von 1—3 Mm. langen, dünnen Nadeln.

Natriumdithionat erzeugt bald reichlichen krystallinischen Niederschlag von unter dem Mikroskop gerade abgeschnittenen oder durch ein Doma begrenzten, ganz flachen, breiten Nadeln, im Ueberschuss des Fällungsmittels weit schwieriger löslich als der in der Nitratlösung erzeugte Niederschlag.

Jod in Jodkalium fällt erst allmählich. Der Niederschlag besteht aus schon dem blossen Auge erkennbaren, bis-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 14. [2]) Das. [2] **35**, 423.
[3]) Vergl. das. [2] **30**, 15 u. **35**, 425.

weilen mehrere Millimeter langen Nadeln; unter dem Mikroskop erscheinen sie schief abgeschnitten und dichroitisch (‖ dunkelbraun, fast undurchsichtig, + hellgelb).

Luteorhodium-Platinchlorid.

a) $2(Rh, 6NH_3)Cl_3$, $3PtCl_4$, $6H_2O$. — Aus sehr verdünnter Luteochloridlösung scheidet neutrales Natriumplatinchlorid zuerst glänzende tetragonale Tafeln ab, welche sich jedoch unter der Flüssigkeit allmählich in orangegelbes, hexagonales Salz (a) verwandeln. In Wasser unlöslich. Verliert in lufttrocknem Zustande neben Vitriolöl nur Spuren, bei 100° in Verlauf von 3—4 Stunden 2 Mol. Wasser (gefunden 2,13%, Rechnung 2,07%), dann sehr langsam (in 5—6 Tagen) noch 1 Mol. (gefunden im Ganzen 3,06%, berechnet 3,10% Verlust).

0,5887 Grm. (lufttrocken) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,2685 Grm. Rh + Pt und 0,8669 Grm. AgCl.

b) $2(Rh, 6NH_3)Cl_3$, $2PtCl_4$, H_2O (bei 100°). Wird Salz (a) aus warmem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, so bleibt Platinchlorid gelöst, während Salz (b) in oftmals mehrere Centimeter langen Nadeln auskrystallisirt. Dieselben sind bald gerade, bald unter dem Winkel 112° abgeschnitten, somit den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen isomorph.[1]) Mit Weingeist zu waschen, denn Wasser zersetzt in Luteorhodiumchlorid und Salz (a). Das lufttrockne Salz a) verliert langsam neben Vitriolöl, schnell bei 100° 6,2% Wasser, ohne dabei sein Ansehen wesentlich zu ändern; wahrscheinlich rührt der Verlust daher wie bei den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen[2]) von in den hohlen Krystallen eingeschlossener Mutterlauge her.

0,4061 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben nach Schmelzen mit Soda 0,1845 Grm. Rh + Pt und 0,6202 Grm. AgCl.

a) An der Luft:	Rechn.:	Gef.:	b) Bei 100°:	Rechn.:	Gef.:
2Rh+3Pt 791	45,41	45,51	2Rh+2Pt 596	45,32	45,43
18Cl 639	36,68	36,49	14Cl 497	37,79	37,78

Luteorhodiumbromid, $(Rh, 6NH_3).Br_3$.

Wird leicht erhalten beim Fällen des Nitrats oder des Chlorids mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure als weisser,

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 426; **30**, 15. [2]) Das.

glänzender Niederschlag, zuerst mit dem Fällungsmittel, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen. Dünne, fast reguläre, sechsseitige Tafeln und Aggregate solcher, durch Abschneiden von rhombischen Tafeln von 58° gebildet. Verliert bei 100° nur Spuren.

0,3269 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,0755 Grm. Rh.

	Rechnung:	Gefunden:
Rh 103	23,15	23,09.

In Wasser leicht löslich, doch schwieriger als das Chlorid. Die Reactionen sind im Allgemeinen die des Chlorids. Doch kann bemerkt werden, dass die 2 procent. Lösung, mit Wasserstoffplatinbromid und verdünnter Schwefelsäure versetzt, einen mennigrothen, glänzenden Niederschlag von dünnen, mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln liefert; mit Wasserstoffplatinbromid allein mennigrothen Niederschlag von sehr kleinen Nadeln; mit Wasserstoffgoldbromid und verdünnter Schwefelsäure einen prachtvoll glänzenden, dunkelbraunen Niederschlag von rectangulären, doch etwas unregelmässig ausgebildeten Tafeln, stark dichroitisch (‖ dunkel violettbraun, + ganz hell olivengrünlich[1]); mit verdünnter Schwefelsäure in geringer Menge nach kurzem Stehen weissen, grosskrystallinischen Niederschlag von anscheinend regelmässigen Oktaëdern, zweifellos Bromidsulfat.[2]) Mit Ammoniumsulfat erscheint der Niederschlag schneller und, auf Zusatz von ein wenig conc. Ammoniak, fast sogleich.

Luteorhodiumsulfat, $(Rh, 6NH_3)_2 . 3SO_4, 5H_2O$

Zur Darstellung wird das Chlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser zersetzt, wobei eine Lösung von Luteorhodiumhydrat entsteht; farblose, stark alkalische Flüssigkeit, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht und Magnium-, Kupfer- und Silbersalze wie Kalilauge fällt. Das Gemenge von Chlorsilber und überschüssigem Silberoxyd wird, jedoch nicht ganz vollständig (sonst läuft die Flüssigkeit trübe hindurch), mit kaltem Wasser gewaschen, das Filtrat ganz schwach mit

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **29**, 415.
[2]) Vergl. über das Kobaltsalz dies. Journ. [2] **35**, 431.

Schwefelsäure übersättigt und im Wasserbade zur Hälfte eingedampft. Dann versetzt man mit 60 procent. Weingeist bis zur bleibenden Trübung (wozu nur wenig Weingeist gebraucht wird); letztere hebt man bei kurzem Erwärmen im Wasserbade auf, und nun lässt man das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen. Im Verlauf von 24 Stunden scheidet sich dann das Sulfat in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, farblosen, diamantglänzenden Nadeln ab, mit verdünntem Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann festes oder noch gelöstes Salz durch Zusatz von stärkerem Weingeist als weisses Krystallpulver abgeschieden werden. Aus 4 Grm. Chloropurpureochlorid wurden so 4,3 Grm. grosskrystallinisches Salz und aus der Mutterlauge noch 0,65 Grm. gewonnen. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 4 von seinen 5 Mol. Wasser, genau wie das entsprechende Kobaltsalz.

0,4338 Grm. verloren bei 100° 0,0395 Grm. und gaben 0,1136 Grm. Rh.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:
Rh	103	26,14	26,19
$4H_2O$	72	9,16	9,11.

1 Theil des Salzes löst sich bei 20° in 43 Thln. Wasser. Die Reactionen sind im Allgemeinen die des Nitrats; doch verhält es sich in mehreren Beziehungen eigenthümlich. So giebt die Lösung mit Wasserstoffplatinchlorid reichlichen hellgelben Niederschlag von dünnen Blättchen, die jedoch gewöhnlich zerrissen sind, so dass ihre Gestalt unter dem Mikroskop nicht zu erkennen ist. Wird die gesättigte Lösung mit 5 Vol. Wasser verdünnt, sind sie weit besser ausgebildet, am schönsten wird jedoch das Doppelsalz durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Schwefelsäure erhalten, und zwar in fast ganz regulären, sechseitigen Tafeln (die 6 Winkel wurden zu 120°, 120°, $119^1/_2{}^0$, $119^1/_2{}^0$, $120^1/_2{}^0$, $120^1/_2{}^0$ gemessen). — Wasserstoffsiliciumfluorid giebt fast sofort reichlichen Niederschlag von farblosen, flachen, seideglänzenden Nadeln.[1]) — Verdünnte Salpetersäure in geringer Menge fällt sogleich weissen Niederschlag von sehr kleinen Oktaëdern, aus

[1]) Vergl. Luteokobaltsulfat dies. Journ. [2] 35, 434.

schwefelsaurem Wasser umkrystallisirbar.[1])—Verdünnte Jodkaliumlösung in geringer Menge verhält sich ähnlich. Der sehr schwer lösliche Niederschlag lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und besteht zweifellos aus Jodidsulfat. — Wasserstoffgoldchlorid erzeugt gelben, krystallinischen Niederschlag von rectangulären, ofmals kreuzweise verwachsenen, schwach dichroitischen Tafeln; Wasserstoffgoldbromid giebt in der mit 5 Vol. Wasser versetzten gesättigten Lösung glänzenden, rothbraunen Niederschlag von rectangulären, vielfach, aber immer unter geraden Winkeln verwachsenen Tafeln, sehr stark dichroitisch (‖ tief braun, fast undurchsichtig, + ganz hell olivengelb).

Luteorhodiumorthophosphat, $(Rh, 6NH_3).PO_4, 4H_2O$.

Die etwa 2 procent. Lösungen des Nitrats, Chlorids, Bromids und Sulfats werden durch gewöhnliches phosphorsaures Natron nicht gefällt, aber auf Zusatz von Ammoniak erscheint sofort ein reichlicher weisser, anscheinend amorpher Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit bald in lange, glänzende Nadeln verwandelt, mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop erscheinen die Nadeln gewöhnlich gerade, nicht selten jedoch auch unter einem Winkel von 46°—47° abgeschnitten (einem Doma von 92°—94° entsprechend; die Kobalt- und Chromsalze zeigen das Doma von 92°).[2]) Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz, obwohl langsam, alles Wasser.

0,2785 Grm. verloren neben Vitriolöl in 10 Tagen 0,0525 Grm., dann bei 100° nur 0,0014 Grm. und gaben nach Schmelzen mit Soda 0,0771 Grm. Rh und 0,0823 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:
2 Rh	206	27,68	27,69
P_2O_5	142	18,90	19,09
$8H_2O$	144	19,33	19,55.

Natrium-Luteorhodium-Pyrophosphat,
$(Rh, 6NH_3)_2.(P_2O_7)_2.Na_2, 23H_2O$.

Aus selbst ganz verdünnten Lösungen von neutralen, löslichen Luteorhodiumsalzen fällt Natriumpyrophosphat einen prächtig seideglänzenden, schneeweissen, krystallinischen Niederschlag

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 420 u. **30**, 10. [2]) Das. [2] **35**, 436; **30**, 27.

dieses Salzes. Selbst aus einer Lösung des Nitrats, die nur 1 Thl. Salz auf 5000 Thle. Wasser enthält, erscheint er nach einigem Stehen, aber in so verdünnten Lösungen wird der Glanz am besten im Sonnenschein gesehen. Die aus so verdünnten Lösungen abgeschiedenen Krystalle sind kurze, gerade abgeschnittene, sechsseitige Prismen oder rhombische Tafeln von 60° und 120°, oftmals zu sechsseitigen Tafeln von 120° abgeschnitten. Die aus concentrirteren, aber noch sehr verdünnten Lösungen (1:250) gefällten Krystalle bilden nur ganz unregelmässig zerrissene, äusserst dünne Blättchen, zwischen welchen unter dem Mikroskop nur selten eine einzelne sechsseitige Tafel mit abgerundeten Ecken beobachtet werden kann. Das Salz ist in Wasser fast ganz, in Ammoniak ganz unlöslich. Das völlig lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl langsam 20 Mol., dann bei 100° noch 1 Mol. Wasser.

0,5137 Grm. (lufttrocken) gaben nach Schmelzen mit Soda 0,0874 Grm. Rh und 0,1882 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,6890 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl in 12 Tagen 0,1945 Grm., dann bei 100° noch 0,0176 Grm. Wasser; danach in trockner Kohlensäure geglüht, hinterliess es 0,3115 Grm. $Rh + Na_2O$, $2P_2O_5$, woraus nach Schmelzen mit Soda 0,1168 Grm. Rh und 0,2491 Grm. $Mg_2P_2O_7$ erhalten wurden.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:	
$12NH_3$	204	16,75	—	—
$2Rh$	206	16,91	17,03	16,95
$2P_2O_5$	284	23,32	23,43	23,23
Na_2O	62	5,09	—	4,94
H_2O+3O	66	5,42	—	—
$2H_2O$	36	2,95	—	2,66
$20H_2O$	360	29,56	—	29,68
$(Rh, 6NH_3)_2 . 2P_2O_7Na, 23H_2O$	1218	100,00	—	—

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Mai 1891.

Ueber saure Luteo- und Roseonitrate;

von

S. M. Jörgensen.

In mehreren früheren Arbeiten habe ich es als eine recht auffällige Analogie zwischen den Luteo- und Roseonitraten hervorgehoben, dass sie, wenn sie aus ganz verdünnten Lösungen durch einen grossen Ueberschuss von conc. Salpetersäure abgeschieden werden, sich langsamer ausscheiden (besonders gilt dies von den Roseosalzen), und zwar in einer Gestalt, die von den gewöhnlichen quadratischen Tafeln dieser Salze sehr verschieden ist, nämlich als lange Nadeln, die sehr häufig zu schiefen Kreuzen unter Winkeln von 60° und 120° oder zu sechsstrahligen Sternen unter einem Winkel von 60° verwachsen sind. Solches habe ich bei den Luteochrom-[1]), Luteokobalt-[2]), Roseochrom-[3]), Roseokobalt-[4]) und Roseorhodiumnitraten[5]) beobachtet, und dasselbe trifft auch bei dem Luteorhodiumnitrat ein. Ich war zunächst zu der Annahme geneigt, dass hier eine Dimorphie vorlag, weil ich aber beim letztgenannten Salze bemerkte, dass es, mit starkem Weingeist gewaschen, auffällig hartnäckig Säure zurückhielt, habe ich die Sache genauer untersucht und gefunden, dass hier in der That saure salpetersaure Salze vorliegen. Da solche meines Wissens bisher nicht bekannt sind, will ich die betreffenden Verbindungen ganz kurz beschreiben.

Saures Luteorhodiumnitrat, $(Rh,6NH_3).3NO_3,HNO_3$. Versetzt man eine Lösung von 1 Grm. Luteonitrat in 100 Ccm. Wasser auf einmal mit etwa 400 Ccm. conc. Salpetersäure, so scheidet sich das Salz, besonders nach Stehen unter Abkühlen, als voluminöse Masse in langen, farblosen Nadeln ab, häufig, wie oben erwähnt, verwachsen. Das Salz wird von der Flüssigkeit durch ein Bimssteinfilter unter Saugen getrennt, einmal mit conc. Salpetersäure gewaschen und trocken gesogen, dann einmal mit absolutem Weingeist gewaschen und trocken gesogen. Wenn nun 12—24 Stunden lang trockne Luft durchgesogen wird,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 6. [2]) Das. [2] **35**, 417. [3]) Das. [2] **20**, 135.
[4]) Das. [2] **31**, 51. [5]) Das. [2] **34**, 396.

so ist das Salz rein, derart dass es, in absolutem Weingeist vertheilt, keine Säure an diesen abgiebt. Wasser und verdünnter Weingeist zersetzen sogleich dieses sowie alle die folgenden Salze.

0,2095 Grm. verloren bei 103° ziemlich langsam (in 12 Stunden jedoch vollständig) 0,0282 Grm. = 13,46 % HNO_3.

0,7692 Grm. wurden in warmem Wasser gelöst und (mit gereinigtem Lackmus als Indicator) mit einer Natronlösung, von welcher 20 Ccm. = 11,35 Ccm. normaler Schwefelsäure waren, titrirt. Gebraucht wurden 2,92 Ccm. = 13,6 % HNO_3.

		Rechnung:	Gefunden:	
$(Rh,6NH_3).3NO_3$	391	86,12	66,54	—
HNO_3	63	13,88	—	13,6
$(Rh,6NH_3).3NO_3, HNO_3$	454	100,00	—	—

Saures Luteokobaltnitrat, $(Co,6NH_3).3NO_3,HNO_3$. Wird genau wie das vorhergehende Salz dargestellt. Orangegelb, sonst von derselben Gestalt. Auch dieses Salz lässt sich in der Kälte in absolutem Weingeist vertheilen, ohne dass dieser saure Reaction annimmt, auch nach dem Eintrocknen auf dem Lackmuspapiere.

0,4540 Grm. verloren bei 103° in 24 Stunden 0,0692 Grm. Salpetersäure, dann Nichts mehr.

0,6738 Grm. verbrauchten, mit Lackmus als Indicator, 2,82 Ccm. obengenannter Natronlösung, 15,0 % freier Salpetersäure entsprechend (Rechnung 15,37).

Hier kann noch Lackmus benutzt werden, das Resultat ist jedoch schon hier etwas unsicher, und bei mehreren der folgenden Salze, welche gefärbte Lösungen geben, lässt sich weder Lackmus noch irgend ein anderer der gewöhnlichen Farbenindicatoren mit einiger Sicherheit verwenden. Ich habe daher hier einen Indicator gebraucht, der in manchen Fällen bei gefärbten Flüssigkeiten angewendet werden kann. Das sind ganz einfach einige Tropfen ganz neutraler Silbernitratlösung. Beim geringsten Ueberschuss von Natron trübt sich die Flüssigkeit deutlich. Ein kleines Tröpfchen obiger (etwa halb normaler) Natronlösung reicht hin, um deutlich Unklarheit in etwa 50 Ccm. Flüssigkeit hervorzubringen.

0,4000 Grm. saures Luteokobaltnitrat verbrauchten, mit $AgNO_3$ als Indicator, 1,72 Ccm. obiger Natronlösung = 15,4 % freie Salpetersäure.

0,5943 Grm. verbrauchten 2,54 Ccm. derselben Natronlösung.

		Rechnung:		Gefunden:		
$(Co, 6NH_3).3NO_3$	347	84,63	84,76	—	—	—
HNO_3	63	15,37	—	15,0	15,4	15,3
$(Co, 6NH_3).3NO_3, HNO_3$	410	100,00	—	—	—	—

Die im Folgenden erwähnten Salze dieser Art vertragen nicht Behandeln mit absolutem Weingeist ohne theilweise Zersetzung. Sie wurden daher auf dem Bimssteinfilter unter Saugen einmal mit conc. Salpetersäure gewaschen; dann wurde trockne Luft durch die schon fast trockne Salzmasse 24 Stunden gesogen. So werden sie ganz trocken erhalten. Sonst wurden sie wie die vorhergehenden dargestellt, und ihre Gestalt ist ganz dieselbe.

Saures Luteochromnitrat, $(Cr, 6NH_3).3NO_3.HNO_3$. Citrongelb. Die Chromverbindungen vertragen nicht eine Temperatur von 100° ohne Zersetzung, und alle Titrirmethoden zeigten sich unsicher. Die Zusammensetzung wurde daher gewichtsanalytisch bestimmt.

0,4361 Grm. gaben nach zweimaligem Eindampfen mit halbverdünnter Salzsäure zur Trockne auf dem Wasserbade und nachherigem Rösten des Rückstandes 0,0826 Grm. Cr_2O_3.

0,5236 Grm. wurden mit Barythydrat zersetzt und die ganze Salpetersäuremenge als Baryumsulfat bestimmt. Erhalten wurden 0,6025 Grm. $BaSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Cr	52,5	12,89	12,75
$4HNO_3$	252	62,45	62,20

Saures Roseorhodiumnitrat,
$(Rh, 5NH_3, OH_2).3NO_3, HNO_3$. — Farblos.

0,5473 Grm. verloren bei 103° ziemlich langsam 0,0965 Grm. (= 17,63%; Rechnung 17,80%) Wasser + Salpetersäure und gingen dadurch in das schwer lösliche Nitratonitrat über.

0,5610 Grm. verbrauchten, mit Lackmus als Indicator, 2,20 Ccm. obiger Natronlösung = 14,0% freier Salpetersäure (Rechnung 13,85%).

0,7044 Grm. verbrauchten, mit Silbernitrat als Indicator, 5,42 Ccm. derselben Salpetersäure = 27,5% freier Salpetersäure.

Mit Silbernitrat als Indicator werden somit in dem Salze $(Rh, 5NH_3, OH_2).3NO_3, HNO_3$ zwei Moleküle freie Salpetersäure angezeigt, mit Lackmus dagegen nur eins. Dieses anscheinend sonderbare Resultat, welches sich bei dem unten erwähnten sauren Roseokobaltnitrat wieder findet, erklärt sich jedoch leicht aus dem Umstande, dass die Roseosalze basische

Salze bilden[1]), die allerdings mit Lackmus alkalisch reagiren, Silbernitrat aber nicht fällen. Das basische Nitrat ist $(Rh, 5NH_3, OH_2)\overset{OH}{}_{2NO_3}$. Das dem so ist, lässt sich experimentell darthun. Denn die neutralen Roseonitrate geben, wenn ihre Lösungen mit einigen Tropfen Silbernitrat versetzt werden, erst Trübung, nachdem 1 Mol. NaOH zugesetzt worden ist. Nach dieser Titrirmethode sollte man daher annehmen, sie enthielten 1 Aeq. freie Säure; aber die Lösung der Salze reagirt mit Lackmus völlig neutral, wovon man sich besonders bei dem farblosen Roseorhodiumnitrate leicht überzeugt. In der That verbrauchten:

0,5333 Grm. neutrales Roseorhodiumnitrat mit Silbernitrat als Indicator, 2,40 Ccm. obiger Natronlösung, 16,1 % freier Salpetersäure entsprechend. Für 1 Mol. freie Salpetersäure berechnen sich 16,07 %.

0,4497 Grm. normales Roseokobaltnitrat verbrauchten auf dieselbe Weise 2,30 Ccm. derselben Natronlösung, 18,3 % freier Salpetersäure entsprechend (Rechnung für 1 Mol. freie Säure 18,10 %).

Saures Roseokobaltnitrat,

$(CO, 5NH_3, OH_2).3NO_3, HNO_3$. —

Von der gewöhnlichen Farbe der Roseokobaltsalze.

0,6586 Grm. verloren in 24 Stunden bei 103° 0,1302 Grm. = 19,82 % Wasser + Salpetersäure und gingen dabei vollständig in Nitratonitrat über.

0,5175 Grm. verbrauchten, mit Silbernitrat als Indicator, 4,41 Ccm. obiger Natronlösung = 30,5 % Salpetersäure, wovon jedoch nur die Hälfte nach dem oben Entwickelten als freie Säure vorhanden.

0,9262 Grm. verbrauchten auf dieselbe Weise 7,88 Ccm. obiger Natronlauge.

		Rechnung:	Gefunden:	
$(Co, 5NH_3).3NO_3$	330	80,29	80,18	—
H_2O	18	4,38	—	—
HNO_3	63	15,33	15,25	15,2
$(Co, 5NH_3, OH_2).3NO_3, HNO_3$	411	100,00	—	—

Saures Roseochromnitrat, $(Cr, 5NH_3, OH_2).3NO_3, HNO_3$. — Von der Farbe des neutralen, vielleicht etwas gelblicher.

0,5093 Grm. wurden, wie das entsprechende Luteosalz, mit Barythydrat zersetzt. Erhalten wurden 0,5882 Grm. $BaSO_4$.

0,3974 Grm. lieferten, wie das Luteosalz behandelt, 0,0931 Grm. Cr_2O_3.

		Rechnung:	Gefunden:
Cr	52,5	12,98	12,85
$4HNO_3$	252	62,30	62,28

Kopenhagen, Laborat. d. polytech. Lehranstalt. Mai 1891.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **25**, 418.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

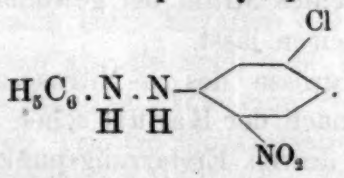
XC. Beiträge zur Kenntniss von Nitrohalogenhydrazo- und Nitrosohalogen-azoverbindungen;

von

C. Willgerodt und L. Ellon.

I. o-Nitro-a-m-chlorphenyl-phenylhydrazin[1]) und Derivate desselben.

1. o-Nitro-a-m-chlorphenyl-phenylhydrazin,



Ueber die Darstellung dieses Körpers hat der eine von uns früher schon berichtet.[2]) — Bei unseren jetzigen Versuchen hat sich herausgestellt, dass man dann gute Ausbeuten von dem obigen Nitrochlorhydrazobenzol erhält, wenn man die alkoholischen Lösungen von 9 Grm. des Laubenheimer'schen Dinitrochlorbenzols und von 9,6 Grm. Phenylhydrazin zusammengiesst, aufkocht und 24 Stunden stehen lässt.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung verwandelt sich das o-Nitro-a-m-chlorphenyl-phenylhydrazin unter Aufschäumen rasch und glatt in das bei 94° schmelzende o-Nitro-a-m-chlorazobenzol. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels ist aus dem Grunde unschädlich, weil das entstehende Produkt von demselben in der Kälte nicht beeinflusst wird Bei der Verbrennung lieferte die durch die Oxydation erhaltene Verbindung folgende Daten:

	Berechnet auf $C_{12}H_8N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	55,0	54,85 %
H	3,06	3,26 „ .

Das o-Nitroso-a-m-chlorphenyl-azobenzol, erhalten aus dem entsprechenden Nitrochlorhydrazobenzol durch Kochen mit Eis-

[1]) Der Buchstabe a ist das Symbol für allo.

[2]) Dies. Journ. (1888) **37**, 355.

essig, zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 142,5°; früher wurde derselbe als bei 136°—137° liegend angegeben. Auch hier wurde nochmals durch eine Verbrennung des Körpers bewiesen, dass derselbe eine Nitroso-verbindung ist.

	Berechnet auf $C_{12}H_8N_3OCl$:	Gefunden:
C	58,65	58,56 %
H	3,25	3,42 „ .

Interessant war es für uns, dass wir bei zweitägigem Kochen des o-Nitro-a-m-chlorphenyl-phenylhydrazins mit alkoholischem Schwefelammonium dieselbe Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 142,5° erhielten, ein Beweis dafür, dass sich letztere durch gedachtes Mittel bei gewöhnlichem Druck nicht zu einer Base reduciren lässt.

Die Molekulargrösse des o-Nitroso-a-m-chlorphenylazobenzols haben wir nach der Raoult'schen Methode mit einem Eisessig bestimmt, dessen Erstarrungspunkt bei 15° lag; die Depressionsconstante desselben entsprach dem Werthe 45,5. — Das Resultat unserer Bestimmung war das folgende:

	Gefunden:	Berechnet:
Mol.	223	245.

2. o-Nitroso-a-m-chlordibromazobenzol, $C_{12}H_6ClBr_2N_2(NO)$.

Dieses Nitrosochlordibromazobenzol ist dadurch erhalten worden, dass 5 Grm. des entsprechenden Hydrazins mit 30 Ccm. Brom-Chloroformlösung (100 Ccm. derselben enthielten 10 Grm. Brom) ungefähr drei Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich aus derselben glänzende, rothe Nädelchen aus, die bei 143°—144° schmolzen. Wie aus den nachfolgenden Analysen hervorgeht, liegt in ihnen eine Nitrosodibromchlorverbindung vor:

	Berechnet auf $C_{12}H_6ClBr_2N_3O$:	Gefunden:
C	35,5	36,4 %
H	1,43	1,63 „
N	10,4	10,34 „ .

3. Dinitrochlorazobenzol, $C_{12}H_7Cl(N_2)(NO_2)_2$.

Die vorstehende Verbindung ist ein Derivat des o-Nitro-a-m-chlorphenylazobenzols; sie entsteht daraus, wenn man das-

selbe mit der zweifachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) 10 bis 12 Stunden am Rückflusskühler kocht; sie krystallisirt in rothen Nadeln, die bei 75° schmelzen.

Durch eine Verbrennung wurden die folgenden Zahlen gefunden:

	Berechnet auf $C_{12}H_7N_4O_4Cl$:	Gefunden:
C	46,9	46,7 %
H	2,28	2,6 „.

4. Trinitro-chlorazobenzol, $C_{12}H_6Cl(N_2)(NO_2)_3$.

Nitrirt man das o-Nitro-a-m-chlorphenylazobenzol mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure, gemischt mit der dreifachen Menge conc. Schwefelsäure, eine längere Zeit in der Hitze, so scheiden sich beim Erkalten des Reactionsgemisches krystallinische Massen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 121° schmelzen. Wie eine Verbrennung zeigt, ist diese Verbindung ein Trinitrochlorazobenzol:

	Berechnet auf $C_{12}H_6N_5O_6Cl$:	Gefunden:
C	40,9	41,5 „
H	1,7	2,08 %.

Aus der Salpeter-Schwefelsäure fiel mit Wasser Dinitrochlorazobenzol aus, woraus zu ersehen ist, dass die Nitration bis zum Trinitroprodukt langsam verläuft.

II. Pikryl-p-bromphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. p-Bromphenylhydrazin $C_6H_4BrNH.NH_2$.
(2) (1)

Zur Gewinnung von p-Bromphenylhydrazin wurde reines, bei 64° schmelzendes p-Bromanilin in conc. Salzsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Natron in der Kälte diazotirt; das entstandene p-Bromdiazobenzolchlorid wurde darauf in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür reducirt und schliesslich das p-Bromphenylhydrazin mit Natronlauge zur Abscheidung gebracht und in Aether aufgenommen. Das reine p-Bromphenylhydrazin hat einen Schmelzpunkt von 105°.

2. Pikryl-p-bromphenylhydrazin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.NH.C_6H_4Br(p)$.

Giesst man eine alkoholische Lösung von 5 Grm. (2 Mol.) p-Bromphenylhydrazin zusammen mit einer solchen von 3,3 Grm.

(1 Mol.) Pikrylchlorid und erwärmt bis zum Kochen, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne, sechseckige Krystalle von gelbrother Farbe aus, die nach der Reinigung einen Schmelzpunkt von 185°—186° zeigen; dieselben lösen sich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Eine Verbrennung des Pikryl-p-bromphenylhydrazins lieferte die folgenden Daten:

	Berechnet auf $C_{12}H_8BrN_5O_8$:	Gefunden:
C	36,2	36,4 %
H	2,0	2,2 „.

3. Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_2(NO)(NO_2)_2$.

Pikryl-p-bromphenylhydrazin geht in Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol über, wenn man es mehrere Stunden mit Eisessig am Rückflusskühler kocht. Die anfänglich rothbraun gefärbte Lösung wird dabei allmählich heller; nach dem Erkalten scheiden sich aus derselben Nadeln ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig die Form von Säulchen annehmen, die bei 269° schmelzen. Es ist dieses Produkt somit identisch mit derjenigen Verbindung, die der eine von uns 1. durch Behandlung von Pikrylphenylhydrazin mit Brom-Chloroformlösung[1]), 2. durch Behandlung von Pikrylazobenzol mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure[2]) erhalten hat.

Analysirt lieferte das Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol folgende Daten:

	Berechnet auf $C_{12}H_6BrN_5O_5$:	Gefunden:
C	37,9	37,6 %
H	1,5	1,6 „.

Eine Bestimmung der Molekulargrösse nach Raoult's Methode liess sich mit Eisessig ausführen; dieselbe lieferte, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist, ein sehr günstiges Resultat:

	Berechnet auf $C_{12}H_6BrN_5O_5$:	Gefunden:
Mol.	380	376,5.

---

[1]) Verhandl. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte 1890, S. 65.
[2]) Ber. **1891**, S. 595.

4. Dinitrosonitrophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_2(NO)_2(NO_2)$.

Die Reduction des Pikryl-p-bromphenylhydrazins zu Dinitrosonitrophenyl-p-bromazobenzol wurde mit Alkohol in Glasröhren ausgeführt, die im Explosionsofen drei Stunden auf 130°—140° erhitzt wurden. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich nur ein geringer Druck, aber ein intensiver Aldehydgeruch. Zur Reinigung wurden die erzielten braun gefärbten Massen in Eisessig gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat krystallisirten gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 241° lag; durch eine Verbrennung derselben ist constatirt worden, dass in ihnen die Dinitroso-nitro-verbindung vorliegt:

	Berechnet auf $C_{12}H_6BrN_5O_4$:	Gefunden:
C	39,5	39,7 %
H	1,6	1,9 „.

5. Trinitrophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_2(NO_2)_3$.

Mit Chromsäure wird Pikryl-p-bromphenylhydrazin zu Pikryl-p-bromazobenzol oxydirt, wenn man das Hydrazin in die Chromsäure-Eisessiglösung einträgt und nach und nach bis zum Kochen erhitzt. Mit Wasser lässt sich alsdann aus der Lösung das Trinitrophenyl-p-bromazobenzol in Form von rothen Flocken ausfällen; werden dieselben aus Alkohol umkrystallisirt, so gehen sie in feine, rothe Nädelchen über, deren Schmelzpunkt bei 170,5° liegt. Die mit dieser Substanz ausgeführte Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet auf $C_{12}H_6BrN_5O_6$:	Gefunden:
C	36,3	36,2 %
H	1,5	1,7 „.

Dieselbe Verbindung wurde von Willgerodt früher schon dadurch dargestellt, dass derselbe 2 Mol. Brom, gelöst in Chloroform, auf 1 Mol. Pikrylphenylhydrazin zur Einwirkung brachte.

III. o-p-Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. o-p-Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazin,
$C_6H_4Br.NH.NH.C_6H_3NO_2NO_2$.
(4) (1) (2) (4)

Das Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazin ist weit schwieriger zu erzeugen, als die entsprechende Pikrylverbindung; es ist bei der Darstellung unerlässlich, dass man 2 Mol. des Hydrazins auf 1 Mol. Dinitrochlorbenzol zur Einwirkung bringt. Durch unsere Versuche hat sich herausgestellt, dass man den erstrebten Körper erhält, wenn man z. B. 5 Grm. α-Dinitrochlorbenzol in Alkohol löst, die Lösung mit 10 Grm. p-Bromphenylhydrazin beschickt und darauf einige Stunden am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten des Alkohols scheidet sich aus demselben ein halbfester, schmieriger Körper ab, der, nachdem er mehrmals aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt worden war, in sehr kleinen dunkelbraunen Nädelchen krystallisirte. Der Schmelzpunkt des o-p-Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazins liegt bei 147°—148°; eine Verbrennung desselben liefert folgende Procentzahlen:

	Berechnet auf $C_{12}H_9BrN_4O_4$:	Gefunden:
C	40,79	40,5 %
H	2,5	2,51 „

Das vorstehende Hydrazin ist löslich in heissem Benzol, sehr schwer löslich dagegen in fast allen übrigen organischen Lösungsmitteln.

2. Nitronitrosophenyl-p-bromazobenzol,
$C_6H_4.Br.N_2.C_6H_3(NO_2)(NO)$.

Zur Erzielung der vorstehenden Mononitrosoverbindung wurden für gewöhnlich 5 Grm. des Hydrazins fünf Stunden gekocht; es ist hier zu constatiren, dass sich in diesem Falle die Wasserabspaltung schwieriger als beim Pikryl-p-bromphenylhydrazin vollzog. Die Beendigung der Einwirkung war daran zu erkennen, dass die anfänglich dunkelbraun gefärbte Lösung des Gemisches eine hellere Färbung annahm; nach dem Erkalten derselben schied sich eine bräunliche Krystallmasse aus, die nochmals in Eisessig gelöst und mit Thierkohle gekocht

wurde. Nach diesem Reinigungsprocess wurden aus dem Filtrat schöne gelbe Nadeln gewonnen, die einen Schmelzpunkt von 242° haben.

Eine Analyse des reinen Produkts lieferte folgende Daten:

	Berechnet auf $C_{12}H_7BrN_4O_3$:	Gefunden:
C	42,9	42,7 %
H	2,9	2,4 „ .

Weiter wurde durch eine Bestimmung der Molekulargrösse dieser Verbindung festgestellt, dass ihr die gegebene empirische Formel zukommt:

	Berechnet auf $C_{12}H_7BrN_4O_3$:	Gefunden:
Mol.	335	311.

Es muss hier indessen noch bemerkt werden, dass sich das Nitronitrosobromazobenzol so schwierig in Eisessig löst, dass diese Bestimmung mit Naphtalin ausgeführt werden musste.

3. o-p-Dinitrosophenyl-p bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_3(NO)_2$.

Zur vollständigen Nitrosirung des Dinitrobromhydrazobenzols wurden je 3 Grm. desselben mit Alkohol in Glasröhren eingeschlossen und drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Der intensive Aldehydgeruch beim Oeffnen der Röhren bekundete, dass die gewünschte Reaction eingetreten war; es hatte sich dabei eine braune, scheinbar amorphe Masse aus dem Alkohol abgeschieden, die, nachdem sie wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt worden war, in gelbbraunen Nädelchen erhalten wurde, die bei 222° schmolzen. — Diese Dinitrosoverbindung ist fast in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; eine Verbrennung derselben ergab die folgenden Werthe:

	Berechnet auf $C_{12}H_7BrN_4O_2$:	Gefunden:
C	45,1	45,3 %
H	2,2	2,6 „ .

4. o-p-Dinitrophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_3(NO_2)_2$.

Das o-p-Dinitrophenyl-p-bromazobenzol krystallisirt in feinen rothen Nädelchen, die bei 175° schmelzen und sich in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht auflösen. Dargestellt wurde dasselbe dadurch, dass das Dinitrobromhydrazo-

benzol in eine Chromsäure-Eisessiglösung eingetragen und bis zum Kochen erhitzt wurde. Mit Wasser fällt das Oxydationsprodukt röthlich aus.

Eine Verbrennung der gereinigten Substanz lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet auf $C_{12}H_8N_4O_4$:	Gefunden:
C	41,0	40,85 %
H	1,9	2,1 „.

Um die Haupteigenschaften des Pikryl-, sowie des o-p-Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazins und ihrer Derivate rasch überblicken zu können, sei die folgende Tabelle (S. 75) gegeben.

IV. Oxydationsversuche von Nitroso-, resp. Nitronitrosohalogenazoverbindungen.

1. Oxydationsversuche, angestellt mit o-Nitroso-a-m-chlorphenylazobenzol.

a) 2 Grm. o-Nitroso-a-m-chlorphenylazobenzol wurden 8 Stunden lang mit alkalischem Ferricyankalium am Rückflusskühler gekocht; hierauf wurde der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt; bei Prüfung des so erhaltenen Materials ergab sich, dass das Ausgangsmaterial unverändert geblieben war.

b) 3 Grm. o-Nitroso-a-m-chlorphenylazobenzol wurden eine Zeit lang mit Eisessig-Chromsäure gekocht; aber auch in diesem Falle zeigte die mit Wasser ausgefällte Substanz alle Eigenschaften der bearbeiteten Nitrosoverbindung.

c) 3 Grm. o-Nitroso-a-m-chlorphenylazobenzol wurden 8 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12 gekocht. Nach dem Erkalten der Säure hatte sich eine gelbe Masse abgeschieden, die nach dem Reinigen einen Schmelzpunkt von 121° zeigte. Eine Analyse, die von der gereinigten Verbindung ausgeführt wurde, führte zu dem merkwürdigen Resultat, dass sie der Formel $C_{12}H_8ClN_3O$ entsprach:

	Berechnet auf $C_{12}H_8ClN_3O$:	Gefunden:
C	58,6	58,2 %
H	3,2	3,5 „.

Die Ursache der Schmelzpunktserniedrigung um 21° ist bisher noch nicht aufgeklärt; jedenfalls ist es unerlässlich, diese Arbeit zu wiederholen.

Tabelle über Löslichkeit etc. von folgenden Verbindungen:

	Verbindungen	Schmelzp.	Alkohol		Eisessig		Benzol		Aether		Chloroform		Krystallform	Farbe
			kalt	heiss	kalt	heiss	kalt	heiss	kalt	heiss	kalt	heiss		
1.	Pikryl-p-bromphenylhydrazin	185°—186°	leicht	—	schwer	leicht	z. Thl.	leicht	nicht	Spuren	leicht	—	Säulen	gelbroth
2.	Dinitromononitrosophenyl-p-bromazobenzol	269°	z. Thl.	z. Thl.	z. Thl.	leicht	nicht	leicht	wenig	wenig	leicht	—	Säulen	gelb
3.	Dinitrosomononitrophenyl-p-azobrombenzol	241°	schwer	z. Thl.	leicht	—	z. Thl.	leicht	nicht	z. Thl.	leicht	—	Nadeln	gelb
4.	Trinitrophenyl-p-bromazobenzol	170,5°	nicht	leicht	leicht	—	leicht	—	z. Thl.	z. Thl.	leicht	—	Nadeln	roth
5.	Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazin	147°—148°	nicht	z. Thl.	nicht	leicht	wenig	leicht	Spuren	wenig	schwer	schwer	mikroskop. Nädelchen	braun
6.	Mononitromononitrosophenyl-p-bromazobenzol	242°	nicht	wenig	wenig	leicht	leicht	—	Spuren	Spuren	leicht	—	Nadeln	gelb
7.	Dinitrosophenyl-p-bromazobenzol	222°	wenig	leicht	z. Thl.	leicht	leicht	—	wenig	z. Thl.	leicht	—	Nadeln	hellbraun
8.	Dinitrophenyl-p-bromazobenzol	175°	leicht	—	leicht	—	leicht	—	leicht	—	leicht	—	Nadeln	roth

2. Oxydation des Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzols; Darstellung des Dinitronitrosophenyl-p-bromazoxybenzols, $C_6H_4Br.\underset{\diagdown O \diagup}{N—N}.C_6H_2(NO_2)_2NO$.

Um zu ersehen, ob sich das Dinitronitrosophenyl p-bromazobenzol zur Trinitroverbindung oxydiren lasse, wurden 3,5 Grm. desselben mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Fällen mit Wasser fiel ein voluminöser, gelber Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt 257° zeigte. Wäre die Nitrosogruppe in die Nitrogruppe übergeführt worden, so hätte das Pikryl-p-bromazobenzol vorliegen müssen, dessen Schmelzpunkt bei 170,5° liegt.

Da nun aber in der That von der gegebenen Substanz ein Sauerstoffatom aufgenommen worden ist, so kann in der oxydirten Verbindung nur Dinitronitrosophenyl-p-bromazoxybenzol vorliegen. Hierfür stimmt auch die folgende Verbrennung:

	Berechnet auf $C_{12}H_6BrN_5O_6$:	Gefunden:
C	36,36	36,9 %
H	1,52	1,9 „.

3. Oxydation des Dinitrosonitrophenyl-p-bromazobenzols; Darstellung des Dinitrosonitrophenyl-p-bromazoxybenzols, $C_6H_4Br.\underset{\diagdown O \diagup}{N—N}.C_6H_2(NO)_2NO_2$.

Zur Darstellung des Dinitrosonitrophenyl-p-bromazoxybenzols wurden 4 Grm. der Azoverbindung eine Stunde lang mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig gekocht. Die mit Wasser gefällte und aus Eisessig umkrystallisirte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 219°. Es liegt somit weder das bei 241° schmelzende Dinitronitrosophenyl-, noch das bei 170,5° schmelzende Pikryl-p-bromazobenzol vor. Da nun aber die mit der entstandenen Verbindung ausgeführte Analyse für die empirische Formel $C_{12}H_6N_5O_5$ spricht, so kann auch bei dieser Oxydation nur eine Azoxyverbindung entstanden sein:

	Berechnet auf $C_{12}H_6BrN_5O_5$:	Gefunden:
C	38,6	38,2 %
H	1,6	1,7 „.

4. Oxydatiosversuche mit dem Mononitronitrosophenyl-p-bromazobenzol haben bis jetzt zu keinem Ergebniss geführt; es wurde nach dem Kochen der Verbindung mit Chromsäure in Eisessig immer wieder das Ausgangsmaterial erhalten.

5. Oxydation des Dinitrosophenyl-p-bromazobenzols; Darstellung des Dinitrosophenyl-p-bromazoxybenzols, $C_6H_4Br.N{-}N.C_6H_3(NO)_2$.

Das Dinitrosophenyl-p-bromazobenzol geht, wenn es zwei Stunden lang mit Chromsäure-Eisessig gekocht wird, in die entsprechende Azoxyverbindung über, deren Schmelzpunkt bei 202°, also 20° tiefer liegt als der der Muttersubstanz. Eine Verbrennung des Azoxykörpers lieferte folgende Daten.

	Berechnet auf $C_{12}H_7BrN_4O_5$:	Gefunden:
C	43,0	43,9 %
H	2,0	2,0 „ .

Freiburg i. B., im Mai 1891.

XCI. Ueber die Oxydation der gemischten fettaromatischen Ketone durch Kaliumpermanganat-Kali;

von

Ad. Claus und W. Neukranz.

Die in einer Reihe von zum Theil erst kürzlich in diesem Journal erschienenen Aufsätzen[1]) mitgetheilten Untersuchungen über „gemischte fettaromatische Ketone und ihre Oxydation durch Kaliumpermanganat“ lagen der Redaction dieses Journ. im Manuskript schon lange vor, und ebenso waren die meisten der in einigen folgenden Mittheilungen kurz zusammengefassten weiteren Arbeiten über den gleichen Gegenstand im Wesentlichen bereits abgeschlossen, als im verflossenen

[1]) Dies. Journ. [2] **41**, 396, 483. — **42**, 508. — **43**, 138, 531.

Winter aus Ad. Lieben's Laboratorium die interessante Arbeit Glücksmann's[1]) erschien, in welcher gezeigt ist, wie es im vollsten Gegensatz zu all' den verschiedenen und vielseitigen früheren Erfahrungen doch gelingt, die directe Oxydation des Acetophenons zu Phenylglyoxylsäure durch alkalische Permanganatlösung zu erreichen. — Um für den directen Widerspruch, in welchem die sämmtlichen, von mir früher erhaltenen und beschriebenen Resultate mit seinen neueren Beobachtungen stehen, eine Erklärung zu finden, geht Glücksmann von der Voraussetzung aus, dass meine früheren Versuche, soweit sie die Oxydation des Methylphenylketons betreffen, immer nur in neutraler Lösung ausgeführt worden seien, und scheint er ausserdem zugleich auch in der von ihm angewendeten „guten Eiskühlung" während des Versuches einen wichtigen Factor für den (bezüglich der Bildung von Benzoylameisensäure) günstigen Verlauf derselben zu erblicken, auf dessen Berücksichtigung bei meinen Versuchen kein Werth gelegt wäre. — Beide Vermuthungen treffen indessen nicht zu. Und wie in der Anmerkung S. 247 von Glücksmann ganz richtig vermuthet wird:

> „Aus der Fassung des Satzes": „dass Acetophenon durch Permanganat unter keinen Umständen zur Glyoxylsäure oxydirt werden kann" (Journ. 41, 400) „könnte man allerdings schliessen, dass (von Claus) ein Versuch einer solchen Oxydation auch bei Gegenwart von freiem Alkali ausgeführt wurde",

so ist es in der That: nicht nur in neutraler, in sauerer und in alkalischer Lösung haben wir die Oxydation wiederholt ausgeführt, sondern bei den letzteren Versuchen waren auch verschiedentlich wechselnde Mengen von freiem Alkali nicht nur in bald verdünnteren, bald concentrirteren wässerigen Lösungen, sondern auch in der Hitze, bei mittlerer Temperatur und in der Kälte zur Reaction gebracht: kurz wir glaubten damals, — und wohl nicht mit Unrecht —, alle denkbaren Abänderungen in den Versuchsbedingungen erschöpft zu haben. — Gerade die Menge freien Aetzkalis aber, welche Glücksmann angewendet hat, kommt auch in unseren

[1]) Wien. Mon. 11, 246. (1890.)

Versuchen wiederholt vor; und da wir mit dieser Menge auch in der Kälte gearbeitet haben, so lässt sich in der Beschreibung seines Versuches Nichts finden, was wir nicht auch versucht haben, ausser dem einen Umstand, dass wir immer[1]) die ganze Menge des zur Reaction kommenden freien Alkalis von vornherein mit dem zu oxydirenden Keton gemischt und zu dieser, mit mehr oder weniger Wasser verdünnten Mischung die neutrale wässrige Lösung des Kaliumpermanganats in kleinen Mengen zugegeben haben, während Glücksmann Kali und Kaliumpermanganat zusammen in Wasser auflöst und diese alkalische Mischlösung dem nur mit etwas Wasser emulsirten Keton in kleinen Portionen zufliessen lässt. — Dass aber durch diese eigentlich recht geringfügige, nach unseren bisherigen Kenntnissen scheinbar rein äusserliche Abweichung in der Anordnung der sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen ein wesentlicher Unterschied für den Verlauf des Oxydationsprocesses hervorgerufen werden könnte, das war gewiss nicht vorauszusehen oder zu erwarten: Und doch ist es zweifellos so.

Wir haben nach der von Glücksmann gegebenen Vorschrift die Oxydation nicht nur für Acetophenon, sondern auch für die anderen aromatischen Methylketone, deren Ueberführung in die entsprechenden Glyoxylsäuren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat uns bisher nicht gelungen war, nämlich für: p-Tolyl-Methylketon, o-Xylyl-Methylketon und o-Cymyl-Methylketon ausgeführt. — Und in allen diesen Fällen haben wir in guter Ausbeute die zugehörigen α-Ketoncarbonsäuren erhalten; jedoch ist es, um dieses Resultat zu erhalten, nicht, wie Glücksmann zu glauben scheint, genügend, dass überhaupt für die Gegenwart einer bestimmten Menge von freiem Alkali gesorgt ist, sondern es muss dieses Alkali zugleich im Gemisch mit dem Kaliumpermanganat in Lösung zur Reaction gebracht werden. — Die im Folgenden präcis und etwas eingehender beschriebenen Versuche, die mit systematischer Abänderung einzelner bestimmter Umstände ausgeführt sind, werden ohne Weiteres deutlich erkennen lassen, dass nur die Form, in

[1]) Siehe dies. Journ. [2] **41**, 485, 504.

welcher die Zugabe des freien Alkalis stattfindet, — dass dieses nämlich in Mischlösung mit dem Permanganat erfolgt, — die wesentliche Bedingung zum Gelingen des Processes (im Sinne der Glyoxylsäurebildung) ist; dass dagegen die Menge des freien Alkalis von einer bestimmten Grenze an, ebenso die Concentration der Lösungen und vor Allem auch die Temperatur, bei der die Oxydation verläuft, nicht von gleicher Bedeutung sind, dass namentlich die Anwendung von Eiskühlung nicht nur unnöthig, sondern geradezu von Nachtheil ist.

Versuch I: 12 Grm. Acetophenon wurden mit 1 Lit. Wasser zur Emulsion geschüttelt und hierzu unter guter Eiskühlung und häufigem Schütteln die wässrige Auflösung von 32 Grm. Kaliumpermanganat und 12 Grm. Kalihydrat zu einem Liter, gleichfalls gut gekühlt, in kleinen Portionen nach und nach zugegeben: Die ganze Reaction, bis nach Zusatz der letzten Menge des Oxydationsmittels Entfärbung der Lösung eingetreten war, nahm etwa 3 Stunden in Anspruch. — Durch sorgfältiges Verarbeiten der Reactionsmasse in der gewöhnlichen Weise und Trennen der Benzoësäure von der Phenylglyoxylsäure mittelst Schwefelkohlenstoff wurden von der letzteren Säure mit dem Schmelzp. 63° gegen 3 Grm. isolirt.

Versuch II: Dieselben Mengen wurden in ganz der gleichen Weise, wie in Versuch I, und unter sonst ganz gleichen Umständen verarbeitet mit dem einzigen Unterschied, dass die 12 Grm. Kalihydrat nicht mit 32 Grm. Kaliumpermanganat zusammen, sondern in dem zum Emulsiren des Acetophenons dienenden Liter Wasser gelöst waren, und also diesem Gemisch die reine wässrige Permanganatlösung in der beschriebenen Weise zugegeben wurde: Die Reaction gebrauchte zu ihrer Beendigung ebenfalls gegen 3 Stunden, in Uebereinstimmung mit unseren früheren Angaben konnte aber aus dem unter diesen Umständen erhaltenen Oxydationsprodukt keine nachweisbare Menge Phenylglyoxylsäure isolirt werden.

Versuch III: Dieselben Mengen nur mit Weglassung des Aetzkalis, wie in Versuch I, kamen zur Anwendung: Nach Verlauf von 3 Wochen war die Reduction des Kaliumpermanganats kaum beendet: In der Reactionsmasse konnte Benzoylameisensäure nicht aufgefunden werden.

Versuch IV: Alle Versuchsbedingungen, wie in Versuch I, mit Ausnahme der Eiskühlung, wurden eingehalten. Bei einer Lufttemperatur von etwa 14° stieg die Temperatur in der Reactionsmasse während der langsam geleiteten Oxydation auf ca. 25°. Die Umsetzung war nach etwa $1^1/_2$ Stunden beendet und die Ausbeute an reiner Phenylglyoxylsäure betrug über 5 Grm.

Versuch V: Zur Emulsirung der 12 Grm. Acetophenon wurden nur 200 Ccm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur angewendet. Die 32 Grm. Permanganat und die 12 Grm. Kalihydrat wurden in 200 Ccm. Wasser gelöst, diese Lösung darauf auf etwa 70° erhitzt und in diesem Zustand in 5—6 Portionen rasch auf einander, sowie Entfärbung der Reactionsmasse erfolgt war, zur Einwirkung gebracht. Die ganze Umsetzung war in noch nicht $^1/_2$ Stunde beendet. Ausbeute: über 7 Grm. Phenylglyoxylsäure.

Entsprechende Versuche haben wir in ziemlicher Anzahl auch mit dem p-Tolylmethylketon ausgeführt. Während im Allgemeinen die Resultate derselben zu dem gleichen Princip betreffs des Einflusses der Versuchsbedingungen führen, ist speciell zu bemerken, dass zweifellos die Oxydation zur Ketoncarbonsäure für das p-Tolylmethylketon leichter, als für das Acetophenon zu erreichen ist. Das zeigt sich einmal darin, dass man bei Anwendung des in Versuch V beschriebenen Verfahrens an p-Tolylglyoxylsäure leicht über 70% der theoretischen Ausbeute erhält; geht aber andererseits auch daraus hervor, dass man von dieser Glyoxylsäure regelmässig eine geringe — allerdings immer nur eine höchst bescheidene — Menge erhält, wenn man bei starker Eiskühlung nach unserer früheren Methode zu dem Gemisch von p-Tolylmethylketon mit wässriger Kalilauge die pure wässrige Lösung des Kaliumpermanganats hinzugiebt. — Wie gesagt, ist die bei dieser letzteren Anordnung des Oxydationsprocesses erhältliche Menge von Glyoxylsäure eine so geringe, dass man sie durch fractionirte Krystallisation der Salze wohl kaum rein von der p-Toluylsäure zu isoliren vermag, und dass ihre Reingewinnung und damit die sichere Constatirung ihres Vorhandenseins erst durch die vortreffliche Trennungsmethode für

die beiden Säuren mittelst Schwefelkohlenstoff ermöglicht wurde. Immerhin aber ist der zweifellose Nachweis, dass auch unter diesen Versuchsbedingungen aus dem p-Tolylmethylketon die entsprechende α-Ketoncarbonsäure überhaupt, wenn freilich auch nur in Spuren, erhalten werden kann, in theoretischer Beziehung von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Ueber die aus dem o-Xylylmethylketon[1]) und aus dem o-Cymylmethylketon[2]) beim Oxydiren nach der Vorschrift von Glücksmann erhaltenen α-Ketoncarbonsäuren soll bei anderer Gelegenheit des Näheren berichtet werden. Hier sei nur in Betreff der ersteren, der o-Xylylglyoxylsäure, mit deren Untersuchung Herr Uffelmann zur Zeit noch beschäftigt ist, erwähnt, dass ihre Reindarstellung mit unerwarteten Schwierigkeiten verbunden ist, weil für ihre Trennung von der gleichzeitig mit ihr entstehenden o-Xylylcarbonsäure die Anwendung von Schwefelkohlenstoff versagt; und dass wir, trotz öfterer sorgfältigster Wiederholung der Versuche, nach unserer früheren Oxydationsart (Zugabe des Permanganats zur Emulsion von Keton und Kali) auch bei guter Abkühlung niemals die Glyoxylsäure aus dem o-Xylylmethylketon in nachweisbarer Menge erhalten, sondern stets nur, in voller Uebereinstimmung mit unseren früheren Angaben, die Entstehung von o-p-Dimethylbenzoësäure constatiren konnten.

Kann es hiernach also keinem Zweifel unterliegen, dass es gelingt, bei geeigneter Anordnung der Versuchsbedingungen mittelst Kaliumpermanganat alle gemischten methyl-aromatischen Ketone zu den entsprechenden α-Ketoncarbonsäuren zu oxydiren, so ist doch damit der auffallende Unterschied, welchen die am Benzolkern in Orthostellung zur Ketonbindung alkylirten Ketone den an dieser Stelle einen solchen Rest nicht enthaltenden Ketonen gegenüber in ihrem Verhalten bei der Oxydation durch Permanganat unter anderer Versuchsanordnung zeigen, nicht aus der Welt geschafft. Und wenn es der zuerst aufgestellten Regel, „dass aus der letzteren Art von Ketonen durch Permanganat über-

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 409. [2]) Das. [2] 41, 414.

haupt die α-Ketoncarbonsäuren nicht erhalten werden könnten", jetzt ebenso ergeht, wie es meistens derartigen Verallgemeinerungen in der Chemie zu ergehen pflegt, dass sie nämlich über kurz oder lang in ihrer Allgemeinheit wieder aufgegeben werden müssen, — so ist doch auf der andern Seite aber auch nicht zu verkennen, dass jedenfalls das Vorhandensein eines Alkylrestes am Benzolkern in Orthostellung zur Ketonbindung für die glatte Oxydation des Ketonalkyles zur Carboxylgruppe und für die Beständigkeit der sich so ableitenden α-Ketoncarbonsäuren — wenigstens oxydirenden Einwirkungen gegenüber — von maassgebendem Einfluss ist

---

Es musste von Interesse erscheinen, die Glückmann'sche Form der Permanganatoxydation auch zur Darstellung derjenigen α-Ketoncarbonsäuren in Anwendung zu bringen, welche durch Permanganat überhaupt auch unter anderen Bedingungen leicht in befriedigender Ausbeute gewonnen werden, um zu sehen, ob auch hier ein wesentlicher Unterschied im Erfolg für die beiden verschiedenen Verfahrungsarten zu constatiren ist. Uns scheint das Letztere, soweit unsere Erfahrungen reichen, — und wir haben die Oxydation mit einer ganzen Reihe von Ketonen ausgeführt, — eigentlich nicht der Fall zu sein. Denn wenn auch wohl für manche Ketone zu ihrer Ueberführung in die Glyoxylsäuren die Anwendung der Mischung von Aetzkali und Kaliumpermanganat in derselben Lösung insofern einen unverkennbaren Vortheil bietet, als man in höherer Temperatur, mit weniger Flüssigkeit und daher schneller dieselbe Menge Material verarbeiten kann, so ist das doch nicht in allen Fällen, — z. B. nach den Erfahrungen des Hrn. Tersteegen bei der Oxydation der Naphtylmethylketone nicht, — zutreffend, und bei vorsichtigem Arbeiten lassen sich in vielen Fällen nach unserem alten Verfahren ebenso gute Ausbeuten an α-Ketoncarbonsäure erzielen, wie nach der neuen Abänderung.

Das Gleiche gilt übrigens auch in demselben Sinne für die Oxydation der entsprechenden gemischten aromatischen Aethyl-, Propyl- und Isopropyl-Ketone. Die Versuche, ob es gelinge, aus diesen Verbindungen bei Anwendung der neuen Oxydationsform etwa die β-, resp. γ-Ketoncarbon-

säuren zu erhalten, führten zu absolut negativen Resultaten und ergaben nur dieselben α-Ketoncarbonsäuren, die auch unter anderen Verhältnissen durch Kaliumpermanganat aus diesen Ketonen gebildet werden.

Wie sich aus dem Mitgetheilten ergiebt, sind es also im Ganzen nur wenige, einzelne fettaromatische Ketone — eben nur diejenigen, in denen am Benzolkern von den Orthostellungen zur Ketonbindung keine durch Alkyl gebunden ist —, für deren Oxydation es einen prägnanten Unterschied macht, in welcher Anordnung Aetzkali und Kaliumpermanganat zur Einwirkung gebracht werden. Und wenn nach unsern neueren Feststellungen[1]) Dieses beim p-Tolylmethylketon auch nicht mehr so ganz scharf zutrifft, so wird das leicht seine Erklärung finden und kaum etwas an der Auffassung ändern können, dass in diesen Fällen das fertige Gemisch aus Aetzkali und Kaliumpermanganat ein ganz anderes Oxydationsmittel repräsentirt, als die reine neutrale Kaliumpermanganatlösung, die erst im gleichen Augenblick, wie mit der zu oxydirenden Substanz, auch mit dem freien Aetzkali zusammentrifft. Ich habe daher, um dieser Thatsache Ausdruck zu geben, die erstere Mischung als

„Kaliumpermanganat-Kali“

bezeichnet, ohne zunächst eine Ansicht darüber zu äussern, ob mit dieser besondern Bezeichnung auch die Vorstellung einer von der Structur des neutralen Kaliumpermanganates verschiedenen Constitution für diese alkalische Lösung zu verbinden ist. Jedenfalls wird man verstehen, dass auch bei der Einwirkung des neutralen Permanganates auf das Gemisch von Aetzkali und Keton, wenn die Umsetzung des Ersteren nicht sofort eine vollständige ist, ein Theil desselben nach einiger Zeit die Form des Kaliumpermanganatkalis und seine Wirkungsweise annehmen kann, auch wenn man sich den ganzen Unterschied als nur auf Wärmebeziehungen beruhend denken will.

Ich komme wohl bei Gelegenheit auf diesen interessanten Gegenstand, den man auch mit den sogenannten „Dissociationserscheinungen in Salzlösungen“ in Zusammenhang

---

[1]) Siehe oben S. 81 und 82.

bringen könnte, zurück. Mag es aber damit sich verhalten, wie es will, jedenfalls geht aus den beschriebenen Thatsachen zweifellos hervor, dass für das Verhalten der fettaromatischen Ketone bei der Oxydation durch Permanganat das Vorhandensein oder Fehlen von zur Ketonbindung orthoständigen Alkylresten am aromatischen Kern von wesentlichem Einfluss ist.

Freiburg, im Mai 1891.

XCII. Zur Kenntniss der p-Tolylessigsäure;

von

A. Claus und R. Wehr.

Die p-Tolylessigsäure ist zuerst von Radziszewski[1]) aus p-Xylylbromid durch Austausch des Bromatoms gegen Cyan und Umsetzung des letzteren zu Carboxyl dargestellt worden. Später haben Claus und Kroseberg[2]) dieselbe Säure auf einem anderen Wege, nämlich durch Reduktion der p-Tolylglyoxylsäure mittelst Jodwasserstoff, gewonnen. Bequemer als beide Gewinnungsarten gestattet die Willgerodt'sche Reaction: „die Umsetzung aromatischer Methylketone mit Schwefelammonium[3]) zu aromatischen Acetamiden", vom p-Tolylmethylketon[4]) aus zur p-Tolylessigsäure zu gelangen. — Man erhitzt das reine, bei 222° siedende Aceto-p-toluon mit einem Ueberschuss einer gesättigten Schwefelammoniumlösung und etwa 40% (vom Gewicht des Ketones) Schwefelpulver im geschlossenen Rohr auf 250° etwa 5—6 Stunden lang. — Die erkalteten Röhren, deren Oeffnen wegen des vorhandenen starken Druckes vorsichtig zu geschehen hat, sind mit den glänzenden Krystallblättchen des

p-Tolylacetamids angefüllt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man die Verbindung leicht farblos,

---

[1]) Ber. 15, 1744. [2]) Das. 20, 2051. [3]) Das. 21, 534.
[4]) Das. 19, 230; vergl. dies. Journ. [2] 41, 400.

und zwar aus concentrirter Lösung in den beschriebenen perlmutterglänzenden Blättchen, aus verdünnteren Lösungen beim langsamen Krystallisiren in langen, weissen, glatten Nadeln — beide Formen übereinstimmend bei 185° (uncorr.) schmelzend.

Zur Verseifung wird das Amid mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat und dem 10—20fachen Gewicht Wasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, was meist 6—8 Stunden in Anspruch nimmt, gekocht. Nach dem Ansäuern fällt aus der erkalteten Reactionsflüssigkeit die

p-Tolylessigsäure in kleinen, farblosen Nädelchen, die sich beim Trocknen zu papierähnlichen Blättchen von perlmutterartigem Glanz zusammenpressen. In Alkohol, Aether und Chloroform ist die Säure leicht löslich, ebenso in kochendem Wasser, wenig löslich dagegen in kaltem Wasser. Eine kochend gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und erstarrt endlich zu einem Brei farbloser, durchsichtiger, glasglänzender Krystalle, die je nach dem schnelleren oder langsameren Abkühlen die Form von Blättchen haben, oder Nadeln sind, die oft die Länge von $1^1/_2$—2 Cm. erreichen. Beim raschen Abkühlen heiss gesättigter Lösungen scheidet sich oft ein Theil der Säure zuerst in Form von gelblichen Oeltröpfchen ab, die meist erst nach einiger Zeit erstarren. — Die Säure sublimirt unzersetzt im Form von Nadeln; sie schmilzt bei 92° (uncorr.).

Für die aus der p-Toluylameisensäure durch Reduction mit Jod, Phosphor und Wasser erhaltene Säure hatte Kroseberg (a. a. O.) den Schmelzp. 74° angegeben und ich hatte damals schon eine Bemerkung über das Auffallende dieses Befundes im Vergleich mit dem Schmelzp. der Phenylessigsäure daran angeknüpft. Es hat sich nun bei einer neuerdings wieder aufgenommenen Prüfung des von Kroseberg dargestellten Präparates, von dem sich noch einige Gramme in meiner Sammlung befanden, herausgestellt, dass dasselbe die Schmelzpunkterniedrigung einer kleinen, bei der Analyse kaum merkbaren Verunreinigung zu verdanken hat. Das einmal umsublimirte Präparat zeigte den Schmelzp. 81° und nach zweimaligem Umkrystallisiren des Sublimates wurde er zu 91° (uncorr.) bestimmt. — Ebenso ist die Differenz in den Angaben Radziczewski's und Kroseberg's über das Kalksalz nur scheinbar: Dasselbe krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen Nadeln, die im frischbereiteten Zustand 3 Mol. Wasser enthalten. Dieselben geben aber, wie schon Radziczewski gefunden hat, leicht 1 Mol. Wasser, namentlich über Schwefelsäure im Exsiccator, ab und legen sich beim Trocknen

zwischen Fliespapier zu schuppigen Blättern zusammen. Und auf den letzteren Zustand bezieht sich offenbar die Angabe Kroseberg's, wie das in meiner Sammlung befindliche Präparat leicht erkennen lässt, das beim langsamen Umkrystallisiren aus Wasser sofort die Nadeln mit 3 Mol. Wasser ergab.

Zunächst waren unsere Versuche darauf gerichtet, ein Oxydationsmittel aufzufinden, mittelst dessen es gelänge, den Tolylmethylrest zu Carboxyl zu oxydiren, ohne dass dabei gleichzeitig der Essigsäurerest eine Veränderung erleidet: Es würde damit eine uns erwünschte Methode zur Darstellung von Homoterephtalsäure erreicht sein. Leider aber sind alle Bemühungen in dieser Richtung vergeblich gewesen. Alle von uns versuchten directen Oxydationsmittel werfen sich zuerst auf den Essigsäurerest, führen diesen unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure in die einfache Carboxylgruppe über und lassen so p-Toluylsäure und, je nach der Intensität der Oxydationsreaction, deren weiteres Oxydationsprodukt: Terephtalsäure in geringerer oder grösserer Menge, resp. ausschliesslich entstehen.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,15) im offenen Gefäss auf freier Flamme wird bei Anwendung der fünffachen Gewichtsmenge Salpetersäure in etwa 8—10stündiger Dauer der Reaction nur p-Toluylsäure erhalten. Concentrirtere Salpetersäuren liefern in der Wärme auch Terephtalsäure und Nitroprodukte.

Auch durch Chromsäure kann unter Anwendung der bezeichneten[1]) Menge bei genügend gelinden Versuchsbedingungen als wesentliches Produkt p-Toluylsäure erzielt werden, doch scheint sich unter der Einwirkung dieses Oxydationsmittels die Bildung kleiner Mengen Terephtalsäure nie ganz vermeiden zu lassen: Die entsprechenden Mengen Tolylessigsäure bleiben dann unoxydirt.

In gleichem Sinne und mit ähnlichem Erfolg verläuft die Oxydation durch Kaliumpermanganat, wenn man die, der Tolylessigsäure als einem Molekül drei Atome Sauerstoff

---

[1]) Für die Oxydation der Tolylessigsäure zu Homoterephtalsäure einerseits, oder zu p-Toluylsäure andererseits, sind gleiche Mengen Sauerstoff, nämlich 3 Atome erforderlich.

repräsentirende Menge dieses Oxydationsmittels in verdünnter alkalischer Lösung in der Kälte einwirken lässt. Wenn die Reaction durch öfteres Schütteln unterstützt wird, beansprucht sie immerhin 7—8 Tage, ehe die über dem sich ausscheidenden Braunstein stehende Flüssigkeit farblos ist und damit die Beendigung der Umsetzung anzeigt. Ausser p-Toluylsäure ist stets in nicht zu übersehender Menge Terephtalsäure gebildet und natürlich eine entsprechende Quantität Tolylessigsäure der Oxydation entgangen.

Unter der Einwirkung von Permanganat in der Wärme, auch schon bei Wasserbadtemperatur, geht die Oxydation stets direct bis zur Bildung von Terephtalsäure; p-Toluylsäure entsteht dabei gar nicht, und soviel weniger Sauerstoff, als sechs Atome auf ein Molekül der p-Toluylessigsäure, in dem Oxydationsmittel der Reaction zugeführt ist, um so mehr der letzteren Säure wird unverändert wieder erhalten.

Wie die weiter unten angeführten Versuche der Bromirung zeigen, ist es uns nicht auf einfache Weise gelungen, in den Methylrest der p-Tolylessigsäure Brom für Wasserstoff einzuführen und dadurch diese Gruppe der p-Tolylessigsäure als Angriffspunkt für die Einwirkung der Oxydationsmittel leichter, vor dem Essigsäurerest, der Oxydation zugänglich zu machen. Und danach haben wir die weitere Verfolgung dieses Problems vor der Hand aufgegeben.

Um die Nitrirung der p-Tolylessigsäure zu bewirken, darf die Reaction nur in niedriger Temperatur ausgeführt werden; sobald Salpetersäure oder ein Nitrirungsgemisch bei gesteigerter Temperatur zur Einwirkung kommt, tritt gleichzeitig neben der Nitrirung auch Oxydation ein und man erhält hauptsächlich Nitroderivate der p-Toluylsäure. Lässt man aber den Nitrirungsprocess unter Ausschluss von höherer Temperatur vor sich gehen, so erzeugt reine rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur

Mononitro-p-tolylessigsäure,

während unter der Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure nur, wenn durch gute Kühlung jeder Erwärmung vorgebeugt wird, glatte Nitrirung zu:

Dinitro-p-tolylessigsäure stattfindet. —

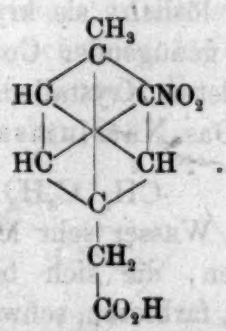
In beiden Fällen haben wir bisher nur je eine Säure isoliren können. Und für diese Säuren, welche, da sie in guter Ausbeute erhalten werden, wenn nicht die einzigen, so doch jedenfalls die weitaus vorwiegenden Produkte der Nitrirungsprocesse sind, haben wir mit voller Sicherheit nachgewiesen, dass in ihnen die Nitrogruppen in Metastellung zum Acetoyl[1]) ($CH_2—CO_2H$) stehen.

Diese Thatsache ist von bemerkenswerther Bedeutung gegenüber den für die Nitrirung der Phenylessigsäure festgestellten Ergebnissen. Da hierbei nur die p-Nitrophenylessigsäure und in geringerer Menge die o-Nitrophenylessigsäure, nicht aber die m-Nitroisomere entstehen, so folgert sich daraus, dass der Acetoylrest wie ein Alkylrest orientirt, dass für sein Orientirungsvermögen der Methylenrest — oder für die Acidoyle verallgemeinert, der Kohlenwasserstoffrest — der maassgebende und entscheidende Factor ist, während der Carboxylrest für diese Eigenschaft ohne ausschlaggebende Wirkung bleibt und zurücktritt.

Wenn nun demgegenüber unsere Untersuchungen, wie gesagt, ergeben haben, dass beim Nitriren der p-Tolylessigsäure, wenn nicht durchaus, so doch fast ausschliesslich die Substitution in den Metastellungen zum Acetoylrest, also entgegen der Orientirung durch den letzteren, stattfindet, so zeigt das eben, dass die Orientirung durch den Methylrest die dominirende über die durch den Acetoylrest ist, und damit kommt offenbar der Einfluss des Carboxylgehaltes des letzteren zur Wahrnehmung.

---

m-Nitro-p-tolylessigsäure:



[1]) Diese Bezeichnung ist analog dem früher (dies. Journ. [2] **41**, 49) empfohlenen Namen: „Phenoyle“ für die aus den Phenolen durch Abgabe eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomes sich ableitenden Reste gebildet. — Nach dem gleichen Princip sind die entsprechenden Reste der Alkohole als „Alkoyle“ zu bezeichnen. — Die

Zur Gewinnung dieses Nitroderivates löst man die p-Tolylessigsäure in dem fünffachen Gewicht rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 unter Vermeidung stärkerer Erwärmung auf und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. In der Regel ist zur vollständigen Nitrirung eine Zeit von 14 Tagen bis drei Wochen nothwendig. — Als Produkt fällt beim Eintragen der Reactionsmasse in kaltes Wasser ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag,. der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen in der Regel direct den Schmelzp. 98°—99° zeigt.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem die nitrirte Säure ziemlich leicht löslich ist, erhält man die reine Verbindung in Form von farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Nadeln, welche constant bei 102° (uncorr.) schmelzen. Bei langsamem Krystallisiren können auch grössere, massivere, mehr säulenförmige Krystalle erhalten werden, diese zeigen aber immer gelblichen Farbenton. In kaltem Wasser ist die m-Nitro-p-tolylessigsäure nur wenig löslich; leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. Sie sublimirt zu einem krystallinischen, aus kleinen, farblosen Nadeln bestehenden Anflug.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$:	Gefunden:
C	55,3	55,5 %
H	4,1	4,3 „
N	7,1	7,35 „.

Die m-nitro-p-tolylessigsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht und auch in Alkohol löslich; sie krystallisiren aus ihren wässrigen Lösungen nach genügender Concentration in farblosen, meist gut ausgebildeten Krystallen.

Das Natriumsalz:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{1}{C}H_2 . CO_2Na + 2^1/_2H_2O,$$

ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet kleine, platte Nädelchen, die sich beim Trocknen zwischen Fliesspapier zu einem farblosen, schwachglänzenden, undurchsichtigen Aggregat zusammenpressen.

Oxalsäure erscheint nach dieser Nomenclatur als: Di-Formoyl, die Bernsteinsäure als: Di-Acetoyl; das einfache Pinakon (des Dimethylketons) als: Di-*n*-Isopropoyl u. s. w.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	17,1	17,1 %
Na	10,6	10,4 „.

Das Baryumsalz:

$$(\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{1}{C}H_2CO_2)_2 . Ba + 2H_2O,$$

ist in Wasser etwas weniger leicht löslich. Eine bis zum Beginn der Bildung einer Krystallhaut concentrirte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Gewirr kleiner, farbloser, ein kleines Haufwerk bildender Nädelchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,0	6,1 %.

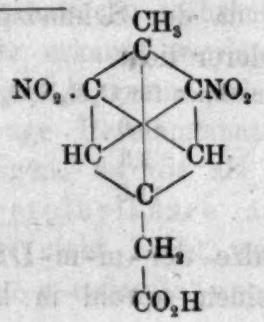
Das Silbersalz fällt durch doppelte Umsetzung in Form von weissen, lebhaft glänzenden Blättchen, die im feuchten Zustand am Licht bald matt und dunkel gefärbt, zuletzt fast schwarz werden. Das rasch und vorsichtig getrocknete Salz bildet ein schönes, unverändert haltbares Präparat.

Das Cobaltsalz krystallisirt leicht in schönen, rosarothen, zu warzenförmigen, kugeligen Aggregaten zusammengelagerten Nadeln und Spiessen.

Die Stellung der Nitrogruppe in der m-Nitro-p-tolylessigsäure ist leicht und sicher nachzuweisen, da dieselbe durch Einwirkung der berechneten, drei Atome Sauerstoff liefernden, Menge Kaliumpermanganat in alkalischer wässriger Lösung glatt zu m-Nitro-p-toluylsäure oxydirt wird.

Die nach Beendigung der Oxydation aus der vom Braunstein abfiltrirten und auf ein kleines Volum eingedampften alkalischen Reactionsflüssigkeit durch Salzsäure erhaltene Fällung zeigte direct nach dem Trocknen den Schmelzp. 185° und lieferte nach dem Reinigen über das Baryumsalz die reine m-Nitro-p-toluylsäure mit dem Schmelzp. 189°.

Di-m-Dinitro-p-tolylessigsäure:



Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur p-Tolylessigsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäurehydrat einträgt, so tritt unter bedeutender Wärmeentwicklung und unter reichlicher Ausgabe von rothen Dämpfen eine lebhafte Reaction ein, bei welcher in Folge von gleichzeitig erfolgter Nitrirung und Oxydation hauptsächlich Dinitrotoluylsäure gebildet wird.

Um die Oxydation zu vermeiden, kühlt man das erwähnte Nitrirungsgemisch mit einer Kältemischung unter 0° ab und trägt nun auf fünf Gewichtstheile desselben einen Theil der p-Tolylessigsäure in kleinen Mengen unter tüchtigem Umschütteln ein, während man durch Erneuern der Kältemischung dafür Sorge trägt, dass die Temperatur in der Reactionsmasse nicht über 10° steigt. — Während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt, hat sich bis zum Ende der Reaction, d. h. wenn die letzte Menge Tolylessigsäure eingetragen ist, eine weisse, breiartige Masse entwickelt, aus welcher man durch Schütteln mit Eiswasser und Absaugen das aus feinen, weissen Krystallnädelchen bestehende Nitrirungsprodukt isolirt und von Salpetersäure und Schwefelsäure befreit. — Man reinigt die zunächst gegen 160° schmelzende Substanz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, oder aus wässrigem Alkohol und erhält so in guter Ausbeute die reine

(3—5)Dinitro(4)tolylessigsäure

in Form von farblosen, seidenartig glänzenden Nadeln, welche constant bei 158° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind in heissem Wasser weniger leicht, als die der Mononitroverbindung, löslich, lösen sich dagegen ebenso leicht, wie jene, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. — Bei vorsichtiger Sublimation bilden sie ein weisses, kleinkrystallinisches, aber schwer flüchtiges Sublimat, wie es scheint jedoch nicht ohne partielle Zersetzung, da der Schmelzpunkt des Sublimates um einige Gerade niederer liegt.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_6$:	Gefunden:
C	45,0	44,6 %
H	3,3	3,7 „
N	11,6	11,8 „

Die Salze der m-m-Dinitro-p-tolylessigsäure sind im Allgemeinen sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser

etwas schwerer löslich, als die entsprechenden Verbindungen der m-Nitro-p-tolylessigsäure. Sie krystallisiren meistens gut und die mit nichtfärbenden Basen sind sämmtlich farblos.

Das Natriumsalz:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{5}{N}O_2 . \overset{1}{C}H_2 . CO_2Na + 5H_2O,$$

schiesst aus der heissen, nicht sehr concentrirten, wässrigen Lösung beim Erkalten in farblosen, prachtvoll schimmernden, flachen Nadeln oder lanzettförmigen Blättchen an, die sich zu perlmutterglänzenden, undurchsichtigen, zähen, filzartigen Platten, die einen gelblichen Forbenton zeigen, beim Trocknen zusammenpressen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	25,6	25,0 %
Na	8,8	8,6 „ .

Das Calciumsalz: $(\overset{4}{C}H_3, C_6H_2 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{5}{N}O_2 . \overset{1}{C}H_2 . CO_2)_2Ca$, bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, farblose, glasglänzende, grosse Säulen und Prismen, welche Krystallwasser nicht enthalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	7,7	7,56 %.

Auch der Stellungsnachweis für die m-Stellung der beiden Nitrogruppen in dieser Säure wird durch die glatte Ueberführung derselben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung leicht und sicher erbracht. Für diese Oxydation der Dinitro-p-tolylessigsäure ist zu bemerken, dass ein Ueberschuss von Alkali zu vermeiden ist, weil sonst dadurch von vorneherein — die Säure färbt sich beim Auflösen in überschüssigen Alkalien lebhaft roth — eine rothbraune Färbung der Lösung erzeugt wird, der gegenüber das Verschwinden der Permanganatfarbe während und zum Schluss der Reaction nicht mehr erkannt werden kann. Im Uebrigen kann man die sonst sehr langsam verlaufende Einwirkung der berechneten Menge Permanganat durch Erwärmen ohne Gefahr beschleunigen, da die als gewünschtes Produkt zu erzielende Dinitrotoluylsäure auch in der Wärme von Kaliumpermanganat nicht leicht weiter oxydirt wird. — Die gebildete Dinitro-p-toluylsäure, die gleich

in nahezu reinem Zustand direct beim Ansäuern der nach dem Abfiltriren des Braunsteins genügend concentrirten alkalischen Reactionsflüssigkeit erhalten wird, ist die

m-m-Dinitro-p-toluylsäure:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{3}{N}O_3 . \overset{5}{N}O_2 . \overset{1}{C}O_2H ,$$

welche bei 158° (uncorr.) schmilzt. Diese Säure, die zuerst von Brückner[1]) dargestellt ist, ist in neuerer Zeit im hiesigen Laboratorium von Claus und Joachim[2]) und von Claus und Beysen[3]) näher untersucht und nebst ihren drei isomeren Dinitroderivaten der p-Toluylsäure präcise definirt worden. — Mit ihrer Entstehung ist die Constitution der beschriebenen Dinitro-p-tolylessigsäure zweifellos festgestellt.

Der bromirenden Einwirkung von Brom gegenüber zeigt sich im Allgemeinen die p-Tolylessigsäure ziemlich schwer zugänglich. Im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur kann ein Gemisch der Säure mit Brom und Wasser in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, ohne dass nach monatelangem Stehen eine wesentliche Veränderung nachzuweisen ist. Ebenso verhält es sich, wenn man statt des Wassers Schwefelkohlenstoff oder Chloroform anwendet. — Erhitzt man die Säure mit Brom und Wasser in den passenden Mengenverhältnissen[4]), wie sie sich aus den früheren Untersuchungen über die Bromirung der Bernsteinsäure, der Sebacinsäure etc. abstrahiren lassen, im geschlossenen Rohr, so scheint erst bei einer Temperatur von 140°—150° eine Umsetzung einzutreten. Dieselbe besteht aber nicht in der gewünschten einfachen Substitution, sondern, indem bei der Anwendung gleicher Mol. Säure und Brom der grösste Theil der ersteren unverändert bleibt, entsteht ein schweres bromhaltiges Oel, das offenbar ein Produkt tiefergehender Zersetzung ist. — Erst beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Grm. Säure, 3,5 Grm. Brom und 20 Grm. Wasser im geschlossenen

---

[1]) Ber. 8, 1678.

[2]) Joachim, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1890, S. 39 ff.

[3]) Kurt Beysen: Inaug. Dissert. Freiburg i. Br. 1891, S. 25 ff. — Ueber die letzteren Untersuchungen wird ein weiterer Bericht in einem der nächsten Hefte von Lieb. Ann. Chem. erscheinen.

[4]) Siehe: Rud. Wehr: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891, S. 30 ff.

Rohr auf 180°—190° konnte neben andern Produkten in der Reactionsmasse auch eine bromhaltige Säure aufgefunden werden, deren Schmelzpunkt nach dem Reinigen zu 125° (uncorr.) bestimmt wurde. Da diese Säure, welche mit der weiter unten beschriebenen p-Tolylbromessigsäure identisch ist, jedoch auf diese Weise nur in ausserordentlich geringer Menge erhalten wird, und wir inzwischen zu ihrer Darstellung einen bequemeren Weg gefunden hatten, so haben wir zunächst die Versuche der Einwirkung von Brom bei höherer Temperatur nicht weiter verfolgt.

Zur Gewinnung des erwähnten gebromten Derivates der p-Tolylessigsäure wird dieselbe in etwas Eisessig gelöst, die molekulare Menge Brom (32 Grm. auf 30 Grm. Säure) mit dem 30fachen Gewicht Wasser hinzugegeben und das Ganze in locker verstopften Glasflaschen der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt. Nach einigen Tagen ist die Reaction beendigt und die in Form eines gelben, flockigen Niederschlages ausgeschiedene

p-Tolylbromessigsäure: $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}HBr . CO_2H$,

wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Sie krystallisirt in kleinen, farblosen, atlasglänzenden, kurzen Nadeln, die bei 125° (uncorr.) schmelzen. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig etc. ist sie leicht löslich, in kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich.

	Berechnet für $C_9H_9BrO_2$:	Gefunden:
Br	34,9	34,9 %.

Von den Salzen dieser Säure, die meistens gut krystallisiren, sei vor der Hand noch erwähnt das

Baryumsalz: $(C_9H_8BrO_2)_2 . Ba + 3H_2O$. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösungen in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen, die sich in kaltem Wasser nur schwer lösen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,3	8,3 %
Ba	23,1	23,2 „.

Die weitere Untersuchung dieser Säure wird fortgesetzt.

Freiburg, im Juni 1891.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

8. Nomenclatur von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten;

von

Th. Curtius.

Die Entdeckung des Diamids hat in wenigen Jahren die Auffindung einer grossen Anzahl von Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten, zur Folge gehabt, eine Anzahl, welche in Zukunft in dem Maasse wachsen wird, in welchem es gelingt sich mit den mannigfaltigen, merkwürdigen Eigenschaften dieses Stickstoffwasserstoffs völlig vertraut zu machen. Eine einigermassen einheitliche Nomenclatur für die Hydrazinderivate, wie für ihre nächsten Verwandten, die fetten Diazoverbindungen, festzustellen, erscheint daher dringend geboten. Ich werde mich nun in demnächst und später zu veröffentlichenden Abhandlungen einer Bezeichnungsweise dieser Substanzen bedienen, welche nach folgenden wenigen, sehr einfachen und zum Theil schon längst bewährten Gesichtspunkten durchgeführt werden wird. Diese Bezeichnungsweise kann sich allerdings nicht auf die zahlreichen ringförmigen Abkömmlinge des Diamids erstrecken, welche aus mehreren Kohlenstoffatomen, ausser den beiden Stickstoffatomen, gebildet sind, z. B. auf die Pyrazolone. Bei der Benennung derartiger Körper wird man sich leider auch in der Zukunft willkürlich, so gut es geht, behelfen müssen. Ferner wird diese Nomenclatur zunächst nur bei solchen Derivaten angewandt werden, in welchen das Stickstoffdoppelatom nicht unmittelbar mit Benzolresten zusammenhängt, obwohl die Glieder der grossen Klasse der aromatischen Azo- und Hydrazinverbindungen sich ebenfalls zwanglos nach demselben Princip benennen lassen.

Die Bezeichnungsweise von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten, beruht darauf, dass man Folgendes consequent beachtet:

1. Zwei unter sich einfach gebundene Stickstoffatome,

welche das vierwerthige Radical $\left(\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right)''''$ repräsentiren, bilden die „Azigruppe“ (am Ende eines Wortes „azin“ zu schreiben).

2. Zwei unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome, das zweiwerthige Radical $\left(\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}\right)''$ vorstellend, bilden die altbekannte „Azogruppe“ (am Ende eines Wortes „azon“ zu schreiben).

3. Sobald eines dieser Radicale partiell oder ganz mit Wasserstoff gesättigt wird, tritt vor die Worte „Azi“ und „Azo“ die Silbe „Hydr-“.

So entstehen die Bezeichnungen „Hydrazo“, „Hydrazi“ (am Ende eines Wortes „Hydrazon“, „Hydrazin“ zu schreiben).

Sämmtliche, überhaupt nur mögliche Körper mit zwei unter einander gebundenen Stickstoffatomen, es gehören dahin alle bekannten Azo-, Diazo-, Hydrazinverbindungen, leiten sich wenn man diese wenigen Gesichtspunkte im Auge behält, vom Hydrazon (Diimid, noch nicht dargestellt), oder vom Hydrazin (Diamid) durch Ersatz von Wasserstoff ab.

$\begin{matrix}NH\\\|\\NH\end{matrix}$	$\begin{matrix}NH_2\\\|\\NH_2\end{matrix}$
Hydrazon (Diimid)	Hydrazin (Diamid)

Zwanglos ergeben sich zunächst so die Benennungen für die zahlreichen Hydrazinderivate, welche durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester, Säureamide, Säurechloride oder Glycolsäureester entstehen, welche primäre oder symm. secundäre Hydrazine repräsentiren:

Beispiele (dargestellt):

$C_6H_5CO.NHNH_2$ = Benzoylhydrazin,

$\begin{matrix}CH_2CO.NHNH_2\\|\\CH_2CO.NHNH_2\end{matrix}$ = Succinylhydrazin,

NH_2NHCH_2COOH = Methylhydrazincarbonsäure (Amidoglycocoll),

$C_6H_5.NH{-}NH.C_6H_5$ = symm. Diphenylhydrazin (= Hydrazobenzol),

$C_6H_5CO.NH{-}NH.COC_6H_5$ = symm. Dibenzoylhydrazin,

$C_6H_5CH_2.NH{-}NH.CH_2C_6H_5$ = symm. Dibenzylhydrazin,

$NH_2CONH{-}NHCONH_2$ = Amid der symm. Hydrazindicarbonsäure.

Ferner für die schwierig zu erhaltenden Einwirkungsprodukte von Aldehyden und gewöhnlichen Monoketonen auf überschüssiges Hydrazinhydrat, welche als unsymm. secundäre Hydrazine aufzufassen sind:

Beispiele (dargestellt):

$C_6H_5CH:N—NH_2$ = Benzalhydrazin,
$(C_6H_5)_2C:N—NH_2$ = Diphenylmethylenhydrazin.

Weiter für die zahlreich gewonnenen tertiären Hydrazine, welche aus den primären durch Condensation mit Aldehyden oder Ketonen sich bilden:

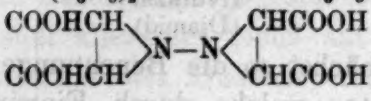
Beispiele (dargestellt):

$C_6H_5CO.NHN:CHC_6H_5$ = Benzoylbenzalhydrazin,
$C_6H_5CO.NHN:C(CH_3)_2$ = Benzoyldimethylmethylenhydrazin etc.

Endlich für die grosse Klasse der Azine, welche nicht nur aus den unsymm. secundären Hydrazinen durch Einwirkung eines zweiten Moleküles Aldehyd oder Keton entstehen, sondern sich überhaupt mit Vorliebe durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aldehyde und Ketone bilden:

Beispiele (dargestellt):

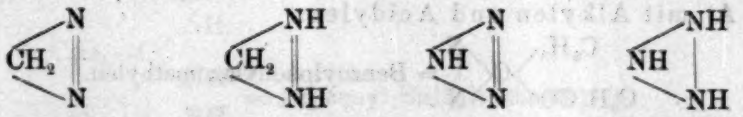
$C_6H_5CH:N—N:CHC_6H_5$ = Benzalazin,
$C_6H_5CH:N—N:CHCH_3$ = Benzaläthylidenazin,
$(CH_3)_2C:N—N:C(CH_3)_2$ = Bisdimethylazimethylen,
$(C_6H_5)_2C:N—N:CHC_6H_5$ = Diphenylmethylenbenzalazin,


= Azibernsteinsäure (symm.).

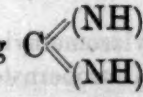
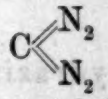
Aus nachfolgenden, ebenfalls aus den oben aufgestellten Grundsätzen abgeleiteten Principien ergiebt sich nun weiter auch eine einfache und übersichtliche Bezeichnungsweise für die fetten, sogenannten Diazoverbindungen und die aus ihnen durch Reduction darstellbaren Hydrazine, in welchen allen die „Azogruppe“ $\begin{pmatrix} N \\ \| \\ N \end{pmatrix}''$ oder die „Azigruppe“ $\begin{pmatrix} N \\ | \\ N \end{pmatrix}''''$, resp. die symm. „Hydrazingruppe“ $\begin{pmatrix} NH \\ | \\ NH \end{pmatrix}''$ mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden ist.

Durch den Eintritt dieser Radicale an Stelle von Wasserstoff in ein Molekül Methan oder ein Molekül Ammoniak ent-

stehen nämlich folgende vier dreigliedrige Ringe, von denen bis heute allerdings nur einer in freiem Zustande dargestellt worden ist, von denen allen aber zahlreiche Derivate bekannt sind:



Azomethylen (unbekannt) (trimolekular bekannt als Kern der Tris-Azoessigsäure) — Hydrazimethylen (unbekannt) — Azoimid (bekannt) — Hydraziimid (noch nicht isolirt)

Die gegebene Bezeichnungsweise für die 4 Körper ist vollkommen scharf, wenn man die früher mitgetheilten drei Gesichtspunkte im Auge behält. Es ist aber zu bemerken, dass man beispielsweise die Verbindung nicht „Hydrazomethan" statt Hydrazomethylen benennen darf, da ein Körper von der Zusammensetzung  ebenfalls als „Hydrazomethan" zu bezeichnen wäre. Ebenso ist ein „Azomethan" von der Zusammensetzung  denkbar. Auch das Azoimid darf man nicht als Azoammoniak bezeichnen, da einer solchen Benennung auch die Zusammensetzung der unbekannten Stickstoffwasserstoffverbindung $NH_2—N=N—NH_2$ entspricht. Man würde heute den zuletzt genannten Unterscheidungen noch keinen besonderen Werth beizulegen brauchen, da die meisten dieser stickstoffreichen Verbindungen noch hypothetischer Natur sind, wenn nicht die neusten Erfahrungen über das Wesen des Stickstoffs darauf hindeuteten, dass die Existenz solcher Verbindungen keineswegs mehr in das Gebiet des Unwahrscheinlichen gehört.

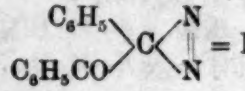
Von dem Azoimid, dem Azomethylen, Hydrazimethylen und Azimethylen (das Hydraziimid kommt vorläufig noch nicht in Betracht) lassen sich nun alle bisher dargestellten fetten sogenannten Diazoverbindungen und ihre Reductionsprodukte, welche Hydrazinverbindungen sind, einheitlich ableiten.

Beispiele (sämmtliche bekannt):

I. Derivate des Azomethylens $CH_2\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix}$.

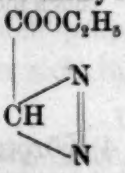
A) mit Alkylen und Acidylen:

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown\\ \\ C_6H_5CO\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix}$$ = Benzoylphenylazomethylen.



B) mit Alkylen und Carboxylen:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CH\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix}\end{matrix}$$ = Azomethylencarbonsäureester (Diazoessigester).



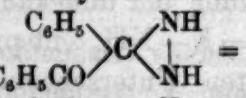
$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CH\begin{matrix}\diagup N\\ |\\ \diagdown N\end{matrix}\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$ = Methylazomethylencarbonsäureester (α-Diazopropionester).

$$\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\ |\\ C\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix}\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix}$$ = Methylazomethylendicarbonsäureester (Diazobernsteinsäureester).

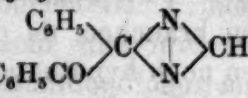
II. Derivate des Hydrazimethylens $CH_2\begin{matrix}\diagup NH\\ |\\ \diagdown NH\end{matrix}$ [1].

A) mit Alkylen und Acidylen:

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown\\ \\ C_6H_5CO\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup NH\\ |\\ \diagdown NH\end{matrix}$$ = Benzoylphenylhydrazimethylen.

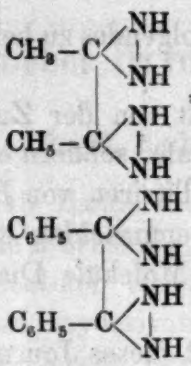


$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown\\ \\ C_6H_5CO\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup N\\ |\\ \diagdown N\end{matrix}\diagdown CHC_6H_5$$ = Benzoylphenylbenzalazimethylen.

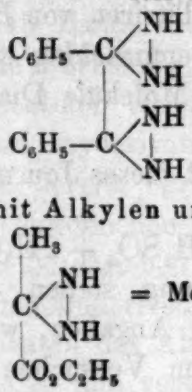


---

[1]) „Hydrazomethylen" statt „Hydrazimethylen" zu sagen, ist zwar inconsequent, da bei ersterem keine doppelte Bindung zwischen den Stickstoffatomen vorhanden ist, aber ohne sonderliche Verwirrung hervorzurufen, möglich, da „Hydrazo", resp. „Hydrazon" als solches nur die gesättigte Verbindung $\begin{matrix}NH\\ \|\\ NH\end{matrix}$, das hypothetische Diimid, kein Radical mehr bedeuten kann. Nach vorstehender Nomenclatur ist das altbekannte „Hydrazobenzol" $C_6H_5-NH-NHC_6H_5$ als symm. Diphenylhydrazin zu bezeichnen, während der Name „Hydrazobenzol", resp. „Phenylhydrazon" für den unbekannten Körper $C_6H_5 . N : NH$ zu reserviren bleibt.

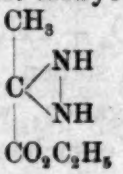


= Dimethyl-Bishydrazimethylen.



= Diphenyl-Bishydrazimethylen.

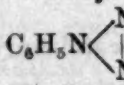
B) mit Alkylen und Carboxylen:



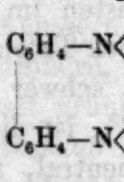
= Methylhydrazimethylencarbonsäureester (= α-Hydrazipropionester).

III. Derivate des Azoimids.

A) mit Alkylen:

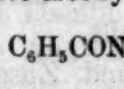


= Phenylazoimid (= Diazobenzolimid).

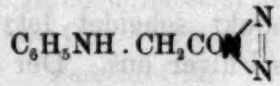


= Diphenylenazoimid.

B) mit Acidylen:



= Benzoylazoimid.



= Phenylamidoacetylazoimid.

Kiel, im Mai 1891.

---

9. Ueber Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2.H_2SO_4$;

von

Th. Curtius.

In der von Schulz und mir[1]) veröffentlichten Abhandlung über „Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diammoniums“ ist betreff des dort und schon früher von Jay und

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 521.

mir[1]) beschriebenen Diammoniumsulfats Folgendes zu berichtigen, resp. zu ergänzen.

Das beschriebene Diammoniumsulfat von der Zusammensetzung $N_2H_4.H_2SO_4$ ist nicht das neutrale, sondern ein saures schwefelsaures Salz des Diamids. Beim Titriren von Hydrazinhydrat mit Schwefelsäure tritt der Farbenumschlag ein, wenn mit einem Molekül Schwefelsäure zwei Moleküle Diamid sich verbunden haben.

Die Gleichung auf Seite 525 Bd. 42 dieses Journals muss also lauten:

$$2N_2H_4, H_2O + H_2SO_4 = (N_2H_4)_2H_2SO_4 + 2H_2O.$$

Im Einklang mit dieser Gleichung stehen alle auf Seite 524 mitgetheilten experimentellen Angaben, welche im Uebrigen durch eine weitere Reihe von Versuchen letzthin aufs neue bestätigt worden sind.

Diammoniumsemisulfat von der Zusammensetzung

$$(N_2H_4)_2.H_2SO_4$$

erhält man durch Eindampfen des mit Schwefelsäure neutralisirten Hydrates, und schliessliches Verdunsten im Vacuum in grossen, glasglänzenden, flachen, anisotropen Tafeln, welche bei 85° schmelzen. Im Gegensatz zu dem schwer löslichen sauren Sulfat, N_2H_4, SO_4H_2 (Schmelzp. 254°), ist dieses Salz an der Luft äusserst zerfliesslich, reagirt neutral, und wird durch Alkohol, worin es selbst in der Hitze fast unlöslich ist, aus der wässrigen Lösung zunächst ölig gefällt.

Durch Reiben mit einem Glasstabe und Zusatz eines Kryställchens zu dem öligen Produkt scheidet letzteres die Substanz als feines krystallinisches Pulver aus. Der erhaltene Körper ist wasserfrei und besitzt die Zusammensetzung

$$(N_2H_4)_2SO_4H_2.$$

0,2147 Grm. gaben, mit Chlorbaryum in saurer Lösung gefällt, 0,3078 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,0423 Grm. S.

	Berechnet auf $(N_2H_4)_2SO_4H_2$:	Gefunden:
S	19,75	19,70 %.

Es giebt also zwei Sulfate des Diamids von der Zusammensetzung N_2H_4, H_2SO_4 und $(N_2H_4)_2H_2SO_4$, welche ausserordentlich scharf von einander unterschieden sind. Sobald Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist, erhält man natürlich das schwer lösliche, saure Sulfat.

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 27.

Ueber Oxyderivate des Alizarinblaus;

von

R. E. Schmidt und **L. Gattermann.**

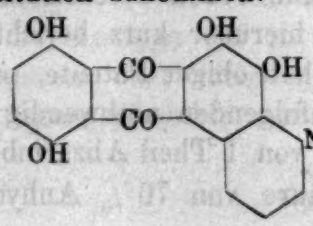
Im 43. Bande dieser Zeitschrift S. 237 und 246 haben wir über neue Farbstoffe berichtet, welche durch Einwirkung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure auf Anthrachinon und dessen Oxyderivate entstehen. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch bereits ein Nitro- und Amidoderivat des aus dem Alizarin gewonnenen Tetraoxyanthrachinons, des sog. Alizarinbordeaux beschrieben und angedeutet, dass man aus diesen ein Anthrachinolinderivat, genau wie aus den entsprechenden Alizarinderivaten das Alizarinblau, erhalten kann und über dieses, sowie einige ihm verwandte Körper wollen wir kurz berichten.

Dieses Dioxyalizarinblau ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Aus Nitrobenzol, welches für alle hierher gehörigen Körper das geeignetste Lösungsmittel ist, krystallisirt es jedoch in blauen Nadeln, welche in ihrem ganzen Aeussern, vor allem aber durch ihren Kupferglanz an Indigo erinnern. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit lebhaft grünlichblauer Farbe auf, und diese Lösung zeigt im Spectroskop zwei scharfe Absorptionsstreifen im Roth und Orange. Dieser Körper ist ferner noch dadurch ausgezeichnet, dass sein Dampf prächtig veilchenblau wie der des Jods gefärbt ist. Die Analyse ergab:

1. 0,2227 Grm. Substanz lieferten 0,5188 Grm. CO_2 u. 0,0590 Grm. H_2O.
2. 0,235 Grm. Substanz lieferten bei 21° und 751 Mm. B. 9,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_7NO_4.(OH)_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,16	63,54 %	—
H	2,78	2,94 „	—
N	4,34	—	4,59 %.

Seiner Entstehung nach muss diesem Dioxyalizarinblau die folgende Constitution zukommen:



Es lag nun nahe, zu versuchen, ob man diesen Körper nicht auch in der gleichen Weise aus dem Alizarinblau gewinnen könne wie man das Alizarinbordeaux aus dem Alizarin erhält. Lässt man 20 Theile rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt mehrere Tage auf Alizarinblau bei 30° bis 40° einwirken, so wird letzteres in der That verändert und wenn man die Schmelze in gleicher Weise wie bei der Darstellung des Alizarinbordeaux angegeben verarbeitet, so erhält man einen neuen Farbstoff, der sich aus Nitrobenzol in krystallinischer Form abscheidet und beim Erhitzen in dunkelblauen Nadeln, allerdings unter beträchtlicher Zersetzung, sublimirt. Das Kali-, resp. Natronsalz desselben ist in überschüssigem Alkali unlöslich. In Schwefelsäure löst sich derselbe mit der gleichen Farbe wie das soeben beschriebene Dioxyalizarinblau. Im Spectroskop zeigt diese Lösung ebenfalls ein Spectrum vom gleichen Typus; die Streifen sind jedoch etwa um ihre Breite nach dem violetten Ende hin verschoben. Wir vermutheten anfangs, dass dieser Körper ein Isomeres des zuerst beschriebenen sei; allein die Analyse erwies denselben als ein Trioxyalizarinblau:

1. 0,1645 Grm. Substanz lieferten 0,3645 Grm. CO_2 u. 0,042 Grm. H_2O.
2. 0,152 Grm. Substanz lieferten 0,3354 Grm. CO_2 u. 0,0399 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_6NO_4(OH)_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	60,17	60,43	60,17 %
H	2,66	2,84	2,92 „.

Auf Stickstoffbestimmungen glaubten wir verzichten zu können, da die hier in Frage kommenden Körper sich im Stickstoffgehalt nicht wesentlich unterscheiden.

Nach diesen Versuchen war es für uns nun von Wichtigkeit, die Beziehungen unserer Körper zu denjenigen, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik in den deutschen Reichspatenten No. 46654 und 47252 beschrieben hat, aufzuklären und wollen wir auch hierüber kurz berichten. Zur besseren Orientirung sei der Inhalt obiger Patente, soweit derselbe zum Verständniss des Nachfolgenden nothwendig ist, kurz erwähnt:

Durch Behandeln von 1 Theil Alizarinblau mit 10 Theilen rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt entsteht

zunächst ein sogenanntes „Zwischenprodukt." Dasselbe, äusserst unbeständiger Natur, geht sowohl durch Einwirkung von Säuren als von Alkalien, leicht in einen blaugrünen Farbstoff, das sogenannte „Alizarinblaugrün", über. Zu seiner Darstellung wird vorzugsweise die Abscheidung des Zwischenproduktes unterlassen, vielmehr die direct erhaltene „Schmelze" mit der doppelten Menge Schwefelsäure von 66° Bé vermengt, die Mischung längere Zeit sich selbst überlassen oder durch Erwärmen auf 50°—60° die Umwandlung des Zwischenproduktes in Alizarinblaugrün beschleunigt.

Erhitzt man das so erhaltene Alizarinblaugrün mit der 10fachen Menge Schwefelsäuremonohydrat einige Stunden auf 120°—130°, oder steigert man, ohne dasselbe vorher abzuscheiden, bei seiner eben angegebenen Darstellungsweise die Temperatur auf 120°—130°, so erhält man einen neuen Farbstoff, das sogenannte „Alizaringrün".

Steigert man bei der Darstellung des Alizaringrüns die Temperatur schliesslich bis auf 200°—210°, oder vorzugsweise erhitzt man 1 Theil Alizaringrün mit 20 Theilen Schwefelsäure von 66° Bé auf diese Temperatur, so entsteht wiederum ein anderer Farbstoff, das sogenannte „Alizarinindigblau", ausgezeichnet durch seine blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Ueber die Natur dieser Farbstoffe lagen bisher keine weiteren Mittheilungen vor als eine kurze Notiz Graebe's[1]), wonach namentlich das Alizarinblaugrün sich nicht vom Alizarinblau selbst, d. h. von dem Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von Tri- und Tetraoxyderivaten dieses Chinons herleitet und man durch Abspalten des Sulfoxyls beim Erhitzen mit Salzsäure zu einem Produkt gelangt, welches wesentlich aus einem Tetraoxyanthrachinolinchinon besteht. Ein ähnlicher Körper soll das Alizarinindigblau sein.

Die Aufklärung dieser Körper interessirte uns jedoch noch aus einem zweiten Grunde. Waren die aus dem Alizarinblau erhaltenen Körper die Analoga der in ähnlicher Weise aus dem Alizarin gewonnenen oder nicht? Infolge der verschiedenen Natur der Ausgangsprodukte war diese Frage a priori

[1]) Ber. 23, 3739.

nicht zu beantworten. Unsere Versuche ergaben, dass die Reaction in beiden Fällen nicht in der analogen Weise verläuft.

Um das Alizarinblaugrün in chemisch reinem Zustande zu gewinnen, benutzt man zweckmässig seine Verbindung mit Natriumbisulfit, welche durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen mit Kochsalz leicht von fremden Farbstoffen getrennt und in krystallisirter Form erhalten werden kann. Aus der so gereinigten Bisulfitverbindung erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure das freie Alizarinblaugrün in schön krystallisirtem Zustande. Die Analyse ergab Zahlen, welche für eine Monooxyalizarinblaumonosulfosäure stimmen.

1.

a) 0,2607 Grm. Substanz lieferten 0,5007 Grm. CO_2 u. 0,0614 Grm. H_2O.

b) 0,2353 Grm. Substanz lieferten bei 15,5° u. 742 Mm. B. 7,7 Ccm. N.

c) 0,2151 Grm. Substanz lieferten 0,1258 Grm. $BaSO_4$.

2.

a) 0,2014 Grm. Substanz lieferten 0,3856 Grm. CO_2 und 0,074 Grm. Wasser.

b) 0,2584 Grm. Substanz lieferten bei 12° u. 752 Mm. B. 8,1 Ccm. N.

c) 0,2102 Grm. Substanz lieferten 0,1268 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_7NO_4\langle^{OH}_{SO_3H}$:	Gefunden: 1.	2.
C	52,71	52,38	52,21 %
H	2,32	2,62	4,08 „ [1]
N	3,61	3,73	3,68 „
S	8,26	8,04	8,30 „.

Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid sind also in das Alizarinblau eine Hydroxylgruppe und eine Sulfogruppe eingeführt worden, während beim Alizarin unter diesen Umständen zwei Hydroxyle eintreten, aber keine Sulfogruppe.

Beim Erhitzen von Alizarinblaugrün mit concentrirter Salzsäure auf 160°—170° wird die Sulfogruppe glatt abgespalten und man erhält

Monooxyalizarinblau. Dasselbe krystallisirt aus Nitrobenzol in kupferglänzenden Blättchen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetblauer Farbe und bildet, ähnlich wie

[1]) Bei dieser Analyse war versäumt, die Substanz zuvor bei 120° zu trocknen. Daher der zu hohe H-Gehalt.

das Alizarinblau, ein in überschüssigem Alkali unlösliches Kali- oder Natronsalz. Seine Analyse ergab:

1.

a) 0,1944 Grm. lieferten 0,4677 Grm. CO_2 und 0,0427 Grm. H_2O.
b) 0,2241 Grm. lieferten bei 16° und 745 Mm. B. 8,6 Ccm. N.

2.

0,1969 Grm. lieferten 0,4781 Grm. CO_2 und 0,0582 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_9NO_4 . OH$:	Gefunden: 1.	2.
C	66,45	65,61	66,21 %
H	2,93	2,45	3,28 „
N	4,56	4,39	—

Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Monooxyalizarinblaues erhitzt man zweckmässig 1 Theil Alizarinblaugrün mit 10 Theilen Schwefelsäure von 60° Bé (78% H_2SO_4) im Oelbad einige Stunden auf 140°—145°. Es scheiden sich dann, im Maasse wie die Sulfogruppe abgespalten wird, schöne, stark glänzende Krystalle ab, welche, über Asbest abgesaugt, zunächst mit Schwefelsäure von obiger Concentration und dann mit Wasser gewaschen werden.

Diese Krystalle sind jedoch nicht, wie anfänglich vermuthet wurde, das reine Monooxyalizarinblau, sondern ein schwefelsaures Salz desselben. Will man daraus das freie Oxyblau gewinnen, so erhitzt man das Salz kurze Zeit mit einer Lösung von essigsaurem Natrium. In dieser Weise wurde auch die Zusammensetzung desselben ermittelt.

0,3448 Grm. lieferten nach dem Kochen mit Natriumacetat 0,1918 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für 1 Mol. Oxyalizarinblau + 1 Mol. H_2SO_4:	Gefunden:
H_2SO_4	24,2	23,4 %.

Alizaringrün, durch sechsstündiges Erhitzen von 1 Theil Alizarinblaugrün mit 10 Theilen Schwefelsäuremonohydrat dargestellt, lässt sich in ähnlicher Weise wie das Alizarinblaugrün mittelst seiner Ammoniumbisulfitverbindung reinigen, wobei jedoch das Aussalzen durch Chlorkalium erfolgen muss. Durch Zersetzen der reinen Bisulfitverbindung mit Salzsäure erhält man den Farbstoff in Form von feinen, grauvioletten, seideglänzenden Nädelchen.

Das Alizaringrün ist eine Monooxyalizarinblaumonosulfosäure und mithin isomer mit Alizarinblaugrün.

a) 0,2104 Grm. lieferten 0,4042 Grm. CO_2 und 0,0536 Grm. H_2O.
b) 0,2286 Grm. lieferten bei 18° und 749 Mm. B. 6,9 Ccm. N.
c) 0,2246 Grm. lieferten 0,1238 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_7NO_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$:	Gefunden:
C	52,71	52,4 %
H	2,32	2,83 „
N	3,61	3,43 „
S	8,26	7,6 „.

Bei der Bildung des Alizaringrüns wird nämlich aus dem Alizarinblaugrün intermediär die Sulfogruppe abgespalten, und es tritt im weiteren Verlauf der Reaction eine solche an einer anderen Stelle wieder ein. Verfolgt man nämlich die Operation durch Lösen von Proben der Schmelze in concentrirter Schwefelsäure, so bemerkt man, dass die der Lösung des Alizarinblaugrüns eigene violettrothe Farbe erst in Violettblau übergeht, dann wieder mehr roth wird, bis man zum Schluss die rothe Farbe der Lösung des Alizaringrüns erhält. Unterbricht man die Operation in dem Punkte, wo die Lösung in Schwefelsäure ihr Maximum an Bläue zeigt und giesst in Wasser, so kann man aus dem Niederschlag das noch unveränderte Alizarinblaugrün durch überschüssige Natronlauge ausziehen. Der Rückstand besteht aus den schwerlöslichen Natronsalzen des schon gebildeten Alizaringrüns und des intermediär auftretenden Monooxyalizarinblaus. Kocht man, nachdem man diese Salze durch Säure zersetzt hat, mit Nitrobenzol aus, so krystallisirt aus letzterem beim Erkalten das bereits oben beschriebene Monooxyalizarinblau in reichlicher Menge aus. Dieser Fall bietet demnach ein doppeltes Interesse, einerseits, da dies unseres Wissens die erste in der Anthracenreihe beobachtete Umlagerung ist, und andererseits, da der Mechanismus derselben sich in den einzelnen Phasen aufs Deutlichste verfolgen lässt. Ein weiterer Beweis für die Constitution dieses Körpers ergab sich daraus, dass auch durch Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung der Sulfogruppe das bereits beschriebene Monooxyblau erhalten wurde.

Bezüglich des Alizarinindigblau haben wir das Folgende gefunden:

Erhitzt man Alizarinblaugrün mit Schwefelsäure von 66° Bé auf 200°—210°, so zeigt die Schwefelsäurelösung nach einiger Zeit im Spectroskop genau die gleichen Streifen wie das oben beschriebene Chinolinderivat des Alizarin-Bordeaux. Fährt man jedoch mit Erhitzen fort, so werden mit der Zeit die Absorptionsstreifen schwächer, um nach 5 Stunden fast ganz zu verschwinden. Das so erhaltene Produkt erwies sich nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol bei der Analyse als Trioxyalizarinblau.

0,1464 Grm. lieferten 0,3287 Grm. CO_2 und 0,0367 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_6NO_4.(OH)_3$:	Gefunden:
C	60,17	60,29 %
H	2,66	2,73 „.

Dieser mit dem obigen Trioxyblau isomere Körper bildet den wesentlichsten Bestandtheil des im Handel erhältlichen Alizarinindigblaus. Nach der Patentbeschreibung sollte dies Produkt identisch sein mit demjenigen, welches man durch fünfstündiges Erhitzen von Alizaringrün mit Schwefelsäure auf 200°—210° erhält. Das so erhaltene Reactionsprodukt erwies sich jedoch zum Unterschied von dem soeben beschriebenen grösstentheils als in Nitrobenzol unlöslich; dasselbe stellte demnach eine Sulfosäure dar. Durch Erhitzen mit Salzsäure erhielten wir daraus einen in Nitrobenzol löslichen Körper, der sich als Dioxyalizarinblau erwies.

0,1537 Grm. lieferten 0,3578 Grm. CO_2 und 0,0406 Grm. H_2O.

	Ber. für Dioxy-Blau:	Gefunden:
C	63,16	63,49 %
H	2,78	2,93 „.

Dem Spectrum nach war dieser Körper identisch mit dem Chinolinderivat des Alizarin-Bordeaux. Bleibt man bei diesem Versuche mit der Temperatur unter 200°, so nimmt die Menge des in Nitrobenzol löslichen Körpers zu.

Ueber die Constitution der beschriebenen Körper sowie über die weiteren Resultate der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf stickstofffreie Oxyanthrachinone hoffen wir bald Näheres mittheilen zu können.

Schliesslich sagen wir noch Hrn. Dr. Fränkel für seine eifrige Unterstützung bei diesen langwierigen Versuchen unsern besten Dank.

Elberfeld und Heidelberg, im Juni 1891.

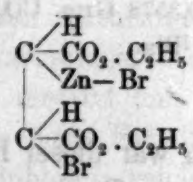
Ueber die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureester mit Zink;

von

Ad. Claus.

In dem letzten Heft dies. Journ. S. 586 ff. beschäftigen sich A. Michael und O. Schulthess bei Gelegenheit ihres Aufsatzes „Zur Kenntniss der Halogenentziehung u. s. w." auch mit der in der Ueberschrift genannten, vor etwa 10 Jahren von mir in Gemeinschaft mit K. Tenner studirten Reaction. Sie haben unsere Versuche wiederholt, und während sie die factischen Resultate derselben so, wie sie schon damals von uns beschrieben sind, im Allgemeinen wie im Einzelnen durchaus bestätigen müssen, wenden sie sich gegen die von uns der Reaction gegebene Deutung und erklären dieselbe als „unrichtig!"

Nun muss ich gestehen, läuft es im Wesentlichen und der Sache nach ganz auf das Gleiche hinaus, ob man — so, wie wir es in Analogie zur Bildung von Jodzinkäthyl ($C_2H_5.Zn.J$) aus Jodäthyl und Zink gethan haben — annimmt, dass bei der Einwirkung von Zink auf Bibrombernsteinsäureester zuerst die intermediäre Zinkverbindung der folgenden Constitution:



entsteht, welche sich dann unter den geeigneten Umständen leicht spaltet in Zinkbromid und Fumarsäureester; oder ob man, wie Michael und Schulthess, annimmt, dass das Zinkatom direct, ohne erst ein solches intermediäres, Zink enthaltendes Produkt entstehen zu lassen, gleich auf einmal die beiden Bromatome der organischen Verbindung entzieht unter Bildung von Zinkbromid und von demselben Fumarsäureester. Und ich würde nicht daran

[1]) Ber. 15, 1847. — Siehe d. Nähere: Karl Tenner, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1882, S. 12 ff.

gedacht haben, meinerseits an diese von Michael und Schulthess provocirte theoretische Controverse — ob das notorisch entstehende Produkt von der, der oben angeführten Formel entsprechenden, empirischen Zusammensetzung wirklich eine leicht zerfallende Verbindung von der supponirten Constitution ist, oder ob dasselbe nur eine mechanische Auflösung von Bromzink in Fumarsäureester darstellt — auch nur ein Wort der Discussion zu wenden, wenn nicht in dem Aufsatz von Michael und Schulthess[1]) behauptet wäre, es werde von ihnen der Beweis gebracht, dass die von mir dem Vorgang gegebene Deutung nicht richtig sei, und wenn mir nicht geradezu der Vorwurf gemacht wäre:

„ich hätte, wie es schiene, die (von mir selbst constatirte) Thatsache (dass der Syrup beim Destilliren mit Wasserdampf den Fumarsäureester quantitativ liefert) nicht genügend berücksichtigt."

Diesen, wie man gleich sehen wird, absolut unmotivirten Vorwurf aber kann ich nicht ohne gründliche Abwehr hingehen lassen, um so weniger, als die von Michael und Schulthess daran angeknüpften Insinuationen, durch die wohl der vorher versprochene Beweis für die Unrichtigkeit meiner Deutung geliefert werden sollte, einer ebenso ernstlichen Berichtigung, resp. Widerlegung in doppelter Hinsicht bedürfen.

Wenn nämlich in Fortsetzung des vorstehenden Citates S. 591 von Michael und Schulthess gesagt ist:

„da Verbindungen von der oben angegebenen Constitution mit Wasserdampf behandelt nach bekannter Analogie nicht den Fumarsäureäther, sondern . . . Bromhydroxybernsteinsäure- und Weinsäure-Aether . . . liefern sollten."

so dürfte es Michael wie Schulthess wohl recht schwer werden, auch nur einen Analogiefall aufzubringen, der bewiese, dass Verbindungen der oben angegebenen Structur beim Zusammenkommen mit Wasser in niederer oder höherer Temperatur nicht auch ohne directe Betheiligung desselben an der Umsetzung eine Zersetzung durch einfache Spaltung erleiden können. Speciell in dem vorliegenden Falle aber wird, wenn man einen Analogieschluss ziehen will, die Vorliebe in Betracht

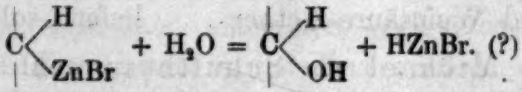
[1]) S. 588 unten. [2]) S. 591 oben.

zu ziehen sein, mit welcher im Allgemeinen die Bromderivate der Bernsteinsäure Bromwasserstoff abzuspalten und die entsprechenden Fumarsäurederivate zu erzeugen pflegen; und, um nur ein Beispiel anzuführen, gegenüber der bekannten Reaction, dass das Baryumsalz der Bibrombernsteinsäure beim Behandeln mit Wasserdampf, wie auch beim Kochen mit Wasser, Bromwasserstoff abspaltet unter Uebergang in die sogenannte Brommaleïnsäure, — muss es im Gegentheil nach dieser bekannten Analogie ganz plausibel sein, dass der Zinkobibrombernsteinsäureester leicht auch bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Fumarsäureester Zinkbromid abspaltet.

Ist damit nun wohl schlagend gezeigt, dass der Vorwurf „ungenügender Berücksichtigung bekannter Thatsachen" nicht mich trifft, mit viel grösserer Berechtigung vielmehr den Urhebern desselben zurückgegeben werden könnte, so gestaltet sich für die Herren Michael und Schulthess noch viel fataler ihre weitere, meiner Belehrung gewidmete Behauptung:

„dass die besprochenen Zinkoverbindungen bei der Umsetzung mit Wasserdampf Bromhydroxybernsteinsäure- und Weinsäure-Ester liefern sollten."

Das heisst doch nichts Anderes, als: Die Umsetzung zwischen der Gruppe: C—Zn—Br und Wasser erfolgt derart, dass der Hydroxylrest des letzteren an den Kohlenstoff — und der Wasserstoff wohl an das Zink? — sich anlagert, wie die folgende Gleichung ausdrückt:



Darin aber liegt ein chemischer Denkfehler vor, der mich wohl einer jeden weiteren Kritik überhebt.

Freiburg i. B., im Juni 1891.

Zur Kenntniss der Lävulinsäure und des Acetondiessigsäuredilaktons;

von

Arthur Michael.

Organische γ-Carbonylsäuren werden bekanntlich von Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylderivaten angegriffen, die sich gegen Alkohol und Wasser verhältnissmässig stabil zeigen. J. Bredt[1]), welcher bewies, dass auch die Lävulinsäure ein solches stabiles Acetylderivat zu bilden vermag, hat aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass der Lävulinsäure nicht die Constitution einer Carbonylsäure, sondern die eines γ_2-Hydroxylaktons zukommt, und er schreibt auch denjenigen γ-Carbonylsäuren entsprechende Constitution zu, welche fähig sind, ähnliche Acetylderivate zu bilden.[2]) Ich[3]) habe die Entstehung solcher Acetylderivate von Laktonen aus wahren Carbonylsäuren so zu erklären versucht, dass zuerst eine Addition von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid an das Carbonyl und dann eine Condensation stattfinde. Bredt[4]) hat vor Kurzem eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht und hält, durch neue Versuche gestützt, seine frühere Ansicht aufrecht, glaubt auch meine Erklärung widerlegt zu haben. Die theoretische Wichtigkeit der Frage nach der Constitution der Carbonylsäuren hat mich veranlasst, einige Versuche anzustellen, die, obwohl sie keineswegs abgeschlossen sind, schon jetzt beschrieben werden sollen; gleichzeitig wird die Gelegenheit benutzt, auf die Bredt'schen Abhandlungen näher einzugehen.

Vergleich von Lävulinsäureäthyläther verschiedener Darstellungsweise.

Der zu den folgenden Versuchen benutzte Lävulinsäureäthyläther ist von mir auf drei verschiedenen Wegen dargestellt

[1]) Ann. Chem. **236**, 225.

[2]) Auf diese Möglichkeit hat schon früher Roser (Ann. Chem. **240**, 135) hingewiesen.

[3]) Dies. Journ. [2] **37**, 480.

[4]) Ann. Chem. **256**, 314.

worden, da es theoretisch möglich ist, dass sich dabei verschiedene Verbindungen bilden würden; eine Angabe von Conrad[1]) machte dies sogar wahrscheinlich. Es wurde zuerst der Aether nach den Angaben von Grote, Kehrer und Tollens[2]) durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung der Lävulinsäure[3]) dargestellt, und als ein in Wasser leicht lösliches Oel vom Siedepunkt 203°—204° gewonnen. Der Aether, durch 15stündiges Erhitzen von lävulinsaurem Silber mit einem Ueberschuss von Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr bei 100° dargestellt, hatte denselben Siedepunkt, und war ebenfalls leicht löslich in Wasser. Nach Conrad bildet sich Lävulinsäureäther durch Erhitzen der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure, und lässt sich durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung ausscheiden. Da der nach den zwei andern Methoden dargestellte Lävulinsäureäther in Wasser leicht löslich ist, so schien diese Beobachtung auf einen verschiedenen Aether hinzudeuten, allein bei der Darstellung des Aethers nach obiger Methode habe ich nicht die Ausscheidung eines Oels constatiren können; die Lösung trübte sich allerdings ein wenig, eine Oelabscheidung fand aber nicht statt. Beim Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether und Destilliren wurde der bei 203°—204° siedende Aether erhalten, der ebenfalls leicht in Wasser löslich war. Dass in der That der nämliche Aether auf den drei verschiedenen Wegen gebildet wird, fand eine weitere Stütze in dem Verhalten gegen Phenylhydrazinchlorhydrat und Hydroxylamin, indem aus allen drei Aethern dieselben Verbindungen entstehen.

Verhalten von Lävulinsäureäther gegen Phenylhydrazinchlorhydrat.

Das Verhalten von Lävulinsäureäther gegen Phenylhydrazin konnte Aufschluss über die Constitution des Aethers geben, da, wenn er das Derivat eines γ-Hydroxylaktons wäre, entweder die Entstehung von derselben Verbindung, die Bredt[4]) aus

[1]) Ann. Chem. 188, 225. [2]) Das. 206, 221.

[3]) Nach Kent u. Tollens (Ann. Chem. 227, 229) destillirt die Lävulinsäure im Vacuum bei 157°—160°. Die von mir benutzte Säure ging bei 148°—149° unter 15 Mm. Druck (Oelbad 175°) über.

[4]) Ann. Chem. 253, 325.

Acetyllävulinsäure erhalten hat, zu erwarten war, oder Aethoxyl bei der Reaction abgespalten werden sollte. Dieser Versuch ist schon von E. Fischer[1]) angestellt, und ein bei 110° schmelzender Körper dabei erhalten worden, welchen er als das Hydrazon des Lävulinsäureäthers auffasste, obwohl keine Analyse angegeben wird. Derselbe Forscher[2]) hebt das verschiedene Verhalten von α- und γ-Carbonylsäuren gegen Phenylhydrazin hervor, indem die α-Säuren Hydrazone auch in Gegenwart von Mineralsäuren entstehen lassen, während dies für die Lävulinsäure nicht der Fall ist. Es ist bemerkenswerth, dass der Lävulinsäureäther sich wie eine α-Carbonylsäure gegen Phenylhydrazinchlorhydrat verhält, indem das Hydrazon mit Leichtigkeit gebildet wird, während die freie Säure ein solches Derivat nicht liefert.[3])

Versetzt man eine Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat in zwölf Theilen Wasser mit der äquivalenten Menge Lävulinsäureäther, so löst sich zuerst der Aether auf, aber gleich darauf wird die Lösung trübe und Krystalle werden ausgeschieden. Nachdem das Gemisch einige Stunden gestanden hatte, wurde abfiltrirt, der Niederschlag gut zwischen Filtrirpapier abgepresst, dreimal aus Benzol umkrystallisirt, und die Substanz im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1. 0,1626 Grm. Substanz lieferten 0,3982 Grm. CO_2 u. 0,1163 Grm. H_2O.
2. 0,3430 Grm. Substanz lieferten 35,5 Ccm. Stickstoff; Barometerstand 742 Mm., Temperatur 12°.

	Berechnet für $C_{13}O_2N_2H_{18}$:	Gefunden: 1.	2.
C	66,66	66,80	—
H	7,69	7,96	—
N	11,96	—	11,99

Das Hydrazon bildet abgestumpfte Platten oder Prismen, die mässig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich sind. Es ist unlöslich in kalten Alkalien, beim Erhitzen findet Verseifung statt. Beim Aufbewahren tritt allmählich

[1]) Ann. Chem. 236, 149. [2]) Das. 236, 146.

[3]) Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass die freie Lävulinsäure nicht auf eine wässrige Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat unter Bildung eines Hydrazons einwirkt.

Zersetzung ein, indem die Verbindung flüssig wird; diese Aenderung geht auch ohne Luftzutritt vor sich. Es schmilzt zwischen 106°—108° nach vorheriger Erweichung bei etwa 103°. Da nach Angabe von E. Fischer das durch Einwirkung von freiem Phenylhydrazin auf Lävulinsäureäther gebildete Hydrazon erst bei 110° schmilzt, so habe ich den Versuch nach seiner Angabe wiederholt, und erhielt in diesem Fall dieselbe Verbindung wie mit Phenylhydrazinchlorhydrat, die trotz wiederholtem Umkrystallisiren bei 106°—108° unter vorheriger Erweichung schmolz. Das Hydrazon ist durch Abspaltung von Wasser, nicht von Aethylalkohol, entstanden:

$$C_7H_{12}O_3 + C_6H_5N_2H_4Cl = C_7H_{12}O_2 = N_2HC_6H_5 + H_2O + HCl.$$

Verhalten von Lävulinsäureäther gegen Hydroxylamin.

Das Produkt der Einwirkung von Lävulinsäureäthyläther auf Hydroxylamin sollte mit dem von Müller[1]) aus dem Silbersalz der γ-Isonitrosovaleriansäure und Jodäthyl dargestellten Aether identisch sein, der Versuch ergab eine feste Verbindung anstatt eines Oels, welches Müller bei seinem Versuch erhielt.

Concentrirte wässrige Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und reinem Kalihydrat (in äquivalenten Verhältnissen) wurden unter Abkühlung vermischt und dem Lävulinsäureäther zugesetzt. Obwohl der Aether in Wasser leicht löslich ist, so wird er doch nur wenig von der Hydroxylaminlösung aufgenommen, die Lösung erfolgt aber durch Zusatz von dem doppelten Volum Alkohol. Nachdem die Mischung einen Tag gestanden hat, setzt man Wasser hinzu, und extrahirt wiederholt mit Aether. Beim Abdestilliren des ätherischen Auszugs bleibt ein Oel zurück, welches durch längeres Verweilen im Vacuum allmählich fast erstarrt. Es wurde zwischen Filtrirpapier gut abgepresst und mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt.

Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

1. 0,1344 Grm. Substanz gaben 0,2579 Grm. CO_2 u. 0,1009 Grm. H_2O.
2. 0,2038 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. N; Barometerstand 745 Mm., Temperatur 8°.

[1]) Ber. 1883, 1619.

3. 0,2035 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. N; Barometerstand 741 Mm., Temperatur 11°.

	Berechnet für $C_7O_3H_{13}N$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	52,82	52,53	—	—
H	8,20	8,33	—	—
N	8,80	—	9,29	8,99

Das Oxim stellt grosse, farblose, schief abgestumpfte, prismatische Nadeln dar, die bei 38°—39° schmelzen. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem, leichter löslich in heissem Ligroïn.

Diese Eigenschaften des Oxims stimmen nicht mit denen des Müller'schen Produkts, und es wurde auch dies dargestellt. Anstatt nach Müller das Silbersalz der Isonitrosovaleriansäure durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Versetzung der Lösung mit Silbernitrat darzustellen, wurde eine Lösung des Kaliumsalzes bereitet, und diese mit Silbernitrat gefällt, da man dadurch eine weit bessere Ausbeute erzielte. Zuerst fällt ein voluminöser Niederschlag, welcher aber bald in rechtwinklige Prismen oder Platten übergeht. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, und trocken verändert es sich nur langsam in diffusem Licht.

Eine Silberbestimmung ergab:

	Ber. für $C_5H_8O_5NAg$:	Gefunden:
Ag	45,37	45,09.

Müller erhitzte das Silbersalz mit überschüssigem Aethyljodid auf 100°, aber bei der Wiederholung dieses Versuches zeigte sich, dass unter solchen Bedingungen keine glatte Umsetzung stattfindet. Die Einwirkung des Jodäthyls auf das im Vacuum getrocknete Salz findet schon in der Kälte statt, aber sie ist selbst nach einer Woche nicht vollendet. Rascher erfolgt sie, wenn man das Gemisch einer nicht 55° übersteigenden Temperatur aussetzt in welchem Fall sie in 5 oder 6 Stunden vollendet ist. Das überschüssige Jodäthyl wurde im Vacuum bei niedriger Temperatur abdestillirt, und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, woraus sich, nach längerem Stehen im Vacuum, Krystalle ausschieden, die sich als unveränderte Isonitrosovaleriansäure erwiesen, und die man zweck-

mässig durch Ausschütteln des ursprünglichen ätherischen Auszugs mit Natron entfernen kann. Das Oel ist selbst nach wochenlangem Stehen im Vacuum nicht fest geworden, und wurde zur Reinigung im Vacuum destillirt. Etwa die Hälfte des Oels ging zwischen 135°—160° über, und das übrige zwischen 160°—164° (Druck 40 Mm., Oelbad 180°). Da zu einer weiteren Fractionirung nicht hinreichende Substanz vorhanden war, und es auf keine Weise gelingen wollte, das Oel fest zu bekommen, wurde eine Stickstoffbestimmung von dem zwischen 160°—164° siedenden Antheil gemacht.

0,179 Grm. Oel gaben 15 Ccm. N; Barometerstand 744 Mm., Temperatur 11°.

	Ber. für $C_7O_3H_{13}N$:	Gefunden:
N	8,80	9,76.

Da das Oel ungefähr dieselbe Löslichkeit im Wasser hat wie das krystallinische Oxim, so ist es wahrscheinlich, dass es dieselbe Verbindung enthält, welche durch Verunreinigung am Krystallisiren verhindert wird. Jedenfalls hatte Müller, welcher von dem Rohprodukt eine Stickstoffbestimmung machte, keinen einheitlichen Körper in Händen. Ich gedenke den Versuch im grösseren Maassstabe zu wiederholen.

Verhalten von Acetondiessigsäuredilakton gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazinchlorhydrat.

Das Dilakton der Acetondiessigsäure ist auch als Anhydrid dieser Säure aufgefasst worden, und wenn auch die erstere Constitution eine grössere Wahrscheinlichkeit besitzt, ist sie nicht mit Sicherheit bewiesen worden. Bredt[1]), welcher diesen Körper der Acetyllävulinsäure an die Seite stellt, hat das Verhalten desselben gegen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung untersucht und fand, dass ein Condensationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}N_4O_2$ entsteht. Es schien mir von Interesse, das Verhalten des Dilaktons gegen Hydroxylamin zu untersuchen, da man vielleicht dadurch Aufschluss über die Constitution desselben gewinnen konnte.[2])

[1]) Ann. Chem. **253**, 319.

[2]) Das Dilakton wurde nach den Angaben von Volhard (Ann. Chem. **253**, 206) dargestellt mit dem Unterschied, dass das Roh-

Die Hydroxylaminlösung wurde dargestellt, indem möglichst concentrirte wässrige Lösungen von Chlorhydrat und reinem Kalihydrat unter guter Abkühlung vermischt wurden; nach kurzer Zeit wurde etwa das dreifache Volumen Alkohol zugesetzt und die Hydroxylaminlösung von dem ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltrirt. Diese Lösung wurde zuerst im Verhältniss von 1 Mol. Hydroxylamin zu 1 Mol. Dilakton angewandt, aber später zeigte sich, dass man die Ausbeute der sich bildenden Substanz durch Verdoppeln der Hydroxylaminmenge etwas vermehren konnte. Das Dilakton löst sich leicht in der Hydroxylaminlösung, und nach mehreren Tagen bemerkt man eine Ausscheidung von grossen, farblosen Krystallen, die erst nach mehreren Wochen sich nicht weiter bilden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser erhält man sie vollkommen rein.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1. 0,1000 Grm. Substanz lieferten 0,059 Grm. H_2O u. 0,1658 Grm. CO_2.
2. 0,1257 Grm. Substanz lieferten 0,604 Grm. H_2O u. 0,2082 Grm. CO_2.
3. 0,2570 Grm. Substanz lieferten 33 Ccm. Stickstoff; Barometerstand 762 Mm., Temperatur 14°.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	45,16	45,22	45,18	—
H	5,37	6,50	5,34	—
N	15,06	—	—	15,14.

Die Verbindung bildet grosse, glänzende, farblose, zugespitzte Prismen, die etwa bei 240° anfangen sich zu schwärzen und bei 248°—250° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Aus Wasser krystallisirt, enthält die Substanz Krystallwasser.

1. 0,348 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0562 Grm H_2O im Vacuum.
2. 0,381 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0627 Grm. H_2O bei 100°.

---

produkt ohne weitere Reinigung im Vacuum destillirt wurde. Es destillirt zuerst das Bernsteinsäureanhydrid und Säure über, während das Dilakton zwischen 200°—210° (Metallbad 230°—240°, 15 Mm. Druck) fast rein übergeht. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es ganz rein. Der Schmelzpunkt wurde bei 64°—65° gefunden; es war ziemlich schwer löslich in kaltem Weingeist. Herr Volhard, dem ich diese Unterschiede von seinen Angaben mittheilte, hat mich freundlichst benachrichtigt, dass er sie bestätigen könne.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O_4$, $2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	16,21	16,15	16,46.

Die Krystalle sind mässig in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser; sehr wenig in kaltem, ziemlich löslich in heissem Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt eine sehr schwache saure Reaction. Von Sodalösung werden sie ohne Kohlensäureentwicklung leicht aufgenommen und beim Neutralisiren dieser Lösung mit Salzsäure fällt die unveränderte Substanz heraus. Die Stickstoffgruppe ist ziemlich fest verbunden, da man den Körper aus wenig warmer, concentrirter Salzsäure ohne Veränderung umkrystallisiren kann, beim langen Stehen der salzsauren Lösung erleidet derselbe eine Zersetzung. Diese Verbindung entsteht nach der Gleichung:

$$C_7H_8O_4 + 2NH_2OH = C_7H_{10}N_2O_4 + 2H_2O.$$

Das Hydroxylamin wirkt nach obigen Versuchen gleich dem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, indem auch in diesem Fall nach Bredt 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. Dilakton und 2 Mol. Hydrazin austreten. Bredt[1]) giebt an, dass das Austreten des zweiten Mol. Wasser von der Gegenwart von Eisessig abhängt, ohne die Versuche mitzutheilen, die ihn zu dieser Ansicht geleitet haben. Trotzdem bildet sich dieselbe Verbindung (unter Freiwerden von Salzsäure) sogar, wenn man das Dilakton auf eine wässrige Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat einwirken lässt. Das Dilakton löst sich in einer 10 procentigen wässrigen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat (im Verhältniss von 1 Mol. Dilakton zu 2 Mol. Chlorhydrat) und nach einigen Stunden scheiden sich Krystalle aus der Lösung, die bei längerem Stehen sich vermehren. Durch zweimaliges Krystallisiren aus viel heissem Weingeist erhält man sie rein. Sie fangen etwa bei 290° an zusammenzusintern und sich zu färben und schmelzen bei 298°—301°. Ich habe auch die Substanz nach der Darstellungsweise von Bredt gewonnen, und durch Vergleich der Eigenschaften sie identisch mit der aus dem Phenylhydrazinchlorhydrat erhaltenen Verbindung gefunden.

---

[1]) Ann. Chem. **253**, 330.

Merkwürdiger Weise erhält man eine andere Verbindung, wenn man das Dilakton auf eine Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natrium einwirken lässt. Nach einigen Stunden filtrirt man den reichlich ausgeschiedenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol. Die Verbindung bildet prismatische Platten mit schief abgeschnittenen Endflächen, die bei 130°—135° weich werden, um wieder bei höherer Temperatur zu erstarren, und nun erst bei etwa 230° sich zersetzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 14,32 % N. Die Substanz wird weiter untersucht.

Ich beabsichtige, das Verhalten von Hydroxylamin gegen Acetondiessigsäuredilakton und andere Dilaktone, sowie gegen Acetyllävulinsäure und Angelikalakton, weiter zu untersuchen.

Bemerkungen zu den vorstehenden Versuchen.

Man könnte die Verschiedenheit in dem Verhalten von Lävulinsäure und ihrem Aethyläther gegen Phenylhydrazinchlorhydrat durch eine Structurverschiedenheit dieser Körper zu erklären versuchen, aber eine solche Annahme scheint mir wenig wahrscheinlich zu sein. Die Resultate der Versuche mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Hydroxylamin scheinen mir sehr entschieden gegen eine Laktonconstitution für Lävulinsäureäther zu sprechen, da, wenn man nicht für Lävulinsäureätherphenylhydrazon und Isonitrosovaleriansäureäther eine von der jetzt angenommenen ganz verschiedene Constitution annehmen will, solche Körper nicht entstehen sollten, sondern Alkohol bei den Reactionen austreten müsste:

$$CH_3C(OC_2H_5)-CH_2-CH_2-CO + NH_2OH =$$
$$\quad\quad\quad

wahrscheinlicher, da Bredt[1]) gezeigt hat, dass Lävulinsäurecyanid, welches unzweifelhaft eine Laktonconstitution besitzt, mit Phenylhydrazinacetat das Phenylhydrazon des Lävulinsäurephenylhydrazins giebt. Diese Versuche sind auch zur Beurtheilung der Constitution der Lävulinsäure von Wichtigkeit, da bis jetzt kein stichhaltiger Grund existirt, den Aether nicht als ein einfaches Aethylderivat der Säure aufzufassen.

Welche Constitution dem Dioxim des Acetondiessigsäuredilaktons zukommt, lässt sich nicht bestimmt sagen, da für den Körper selbst, wenn man die Muttersubstanz wirklich als ein Dilakton auffasst, mehrere Constitutionen möglich sind. Ist es ein Laktonderivat, so scheint es mir am einfachsten, das Oxim als ein Analogon der Oxalhydroxam- und Acethydroxamsäure zu betrachten, wonach es gemäss folgender Gleichung entsteht[2]):

---

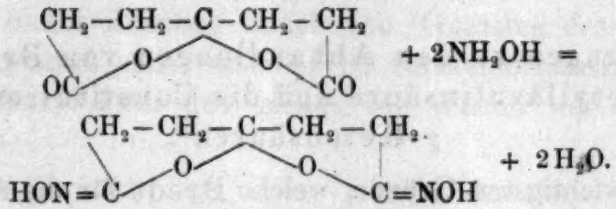
[1]) Bredt (Ann. Chem. **256**, 336) nimmt diese Constitution für den Lävulinsäureäther an und glaubt dadurch die Beständigkeit des Aethers gegen Essigsäureanhydrid zu erklären. Die Laktonconstitution des Aethers scheint mir nunmehr kaum aufrecht zu erhalten zu sein.

[2]) In Anbetracht des Verhaltens von Acetondiessigsäuredilakton gegen Hydroxylamin möchte ich hier eine Erklärung der Reaction von Natriumacetessigäther auf Zimmtsäureäther (Michael, dies. Journ. [2] **35**, 349; Michael u. Freer, das. **43**, 390) kurz erwähnen, die ich früher wegen des Verhaltens der Körper gegen Hydroxylamin zurückhielt. Nach dieser Annahme geht das zuerst gebildete labile Natriumderivat durch Vermittelung des Alkohols in eine Natroxylverbindung über, welche wegen der Stellung des Natroxyls und Carbäthoxyls eine innere Condensation erleidet:

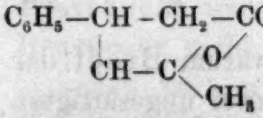
$$C_6H_5-CH-CH-COOC_2H_5 + CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5 =$$
$$C_6H_5-CH-CHNa-COOC_2H_5$$
$$CH-CO-CH_3 \quad =$$
$$COOC_2H_5$$

$$C_6H_5-CH-CH_2-COOC_2H_5 \quad C_6H_5-CH-CH_2-CO$$
$$C-CONa-CH_3 \quad = \quad C-C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix} + C_2H_5ONa.$$
$$COOC_2H_5 \qquad COOC_2H_5$$

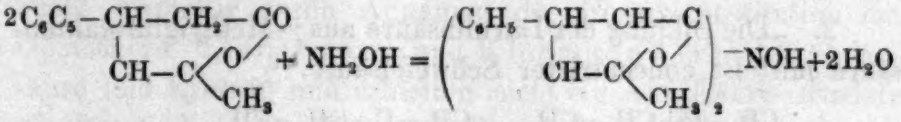
Nach dieser Auffassung kommt der durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung gewonnenen Verbindung $C_{12}H_{12}O_3$ die Constitution

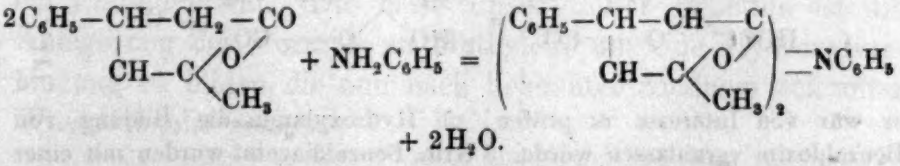


Eine ähnliche Constitution ist für das Phenylhydrazinderivat des Dilaktons möglich, obwohl auch in diesem Fall mehrere Constitutionsformeln denkbar sind. Die Structurformel, welche Bredt dem Körper zuertheilt, scheint mir wenig wahrscheinlich zu sein, da Volhard[1]) das Bestehen des Phenylhydrazons der Acetondiessigsäure bewiesen hat, und die Bildung der Substanz mit Phenylhydrazonchlorhydrat zeigt, dass die Anwesenheit von Eisessig unwesentlich ist. Jedenfalls fehlt jeder Beweis für die Bredt'sche Annahme, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyllävulinsäure und Acetondiessigsäuredilakton Derivate von analoger Constitution entstehen.[2])



zu, und man muss zur Erklärung ihres Verhaltens gegen Hydroxylamin und Anilin annehmen, dass diese Reactionen auf folgende Weise vor sich gehen:





Ich beabsichtige die Reaction von diesem Gesichtspunkte aus zu studiren, und werde versuchen, γ- und δ-Carbonylsäureäther mittelst Natriumäthylat in Laktone überzuführen.

Bredt (Ber. 1891, 603) welcher das Verhalten von Benzalmalonsäureäther auf Natriumacetessigäther untersucht hat und dem eine Alkoholabspaltung unerwartet war, scheint meine Abhandlung nicht zu kennen.

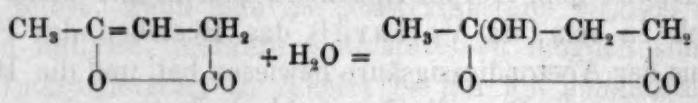
[1]) Ann. Chem. 253, 323.

[2]) Bredt (Ann. Chem. 256, 327) hat gezeigt, dass Benzaldiacetat, welches man am besten aus Ligroïn umkrystallisiren kann, auf essigsaures Phenylhydrazin unter Bildung des Hydrazons leicht einwirkt, und

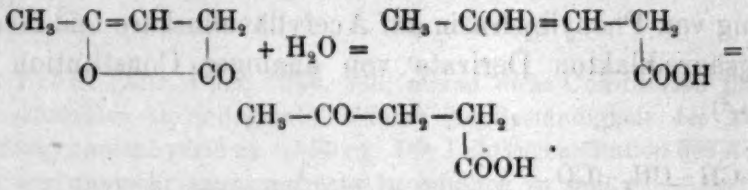
Bemerkungen zu den Abhandlungen von Bredt über „Acetyllävulinsäure und die Constitution der γ-Ketonsäuren".

Die wichtigsten Gründe, welche Bredt für die Auffassung der Lävulinsäure als eines γ_2-Hydroxylaktons angiebt, sind folgende:

1. „Die Entstehung der Lävulinsäure aus α-Angelikalakton unter Aufnahme von Wasser."[1])

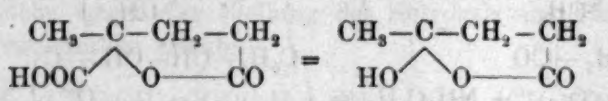


Schon Wolff[2]) hat darauf hingewiesen, dass diese Bildung von Lävulinsäure im Einklange mit der Ketonconstitution ist:



Es ist in der That schwer einzusehen, warum Bredt der Meinung ist, dass eine Wasseraddition zu zwei ungesättigten Kohlenstoffatomen leichter verständlich ist, als die von der Wasseraufnahme zu einem Lakton.

2. „Die Bildung der Lävulinsäure aus γ-Methylglutolaktonsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure."[1])

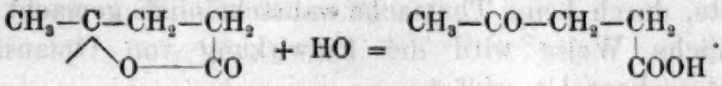


---

es war von Interesse zu prüfen, ob Hydroxylamin die Bildung von Benzaldoxim veranlassen würde. 3 Grm. Benzaldiacetat wurden mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (im Verhältniss von 2 Mol. zu 1 Mol. Acetat) drei Tage stehen gelassen und die Lösung nach den Angaben von Beckmann (Ber. 1887, 2766) auf Oxim verarbeitet. Es wurden nur 0,2 Grm. eines stickstoffhaltigen Produktes erhalten, welches höchst wahrscheinlich aus dem durch das lange Stehen von Benzaldiacetat in Gegenwart von Wasser entstandene Benzaldehyd gebildet wurde. Wenn Hydroxylamin direct auf Benzaldiacetat unter Bildung von Benzaldoxim einwirkt, so sollte gewiss eine weit grössere Menge des Körpers sich gebildet haben.

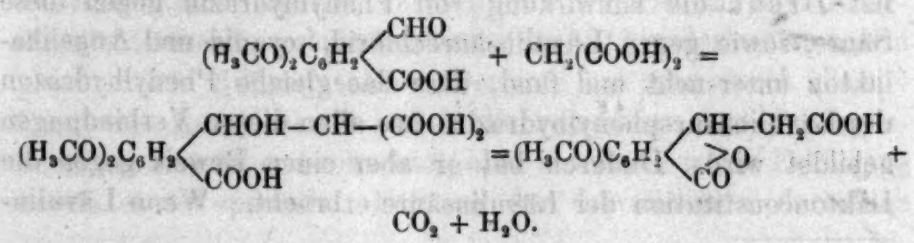
[1]) Ann. Chem. **253**, 314. [2]) Das. **239**, 280.

Bei dieser Reaction findet eine Trennung des Hydroxyls von Kohlenstoff statt, und das im Entstehungszustande gebildete Hydroxyl kann nun gerade wie Wasser auf ein Lakton einwirken:



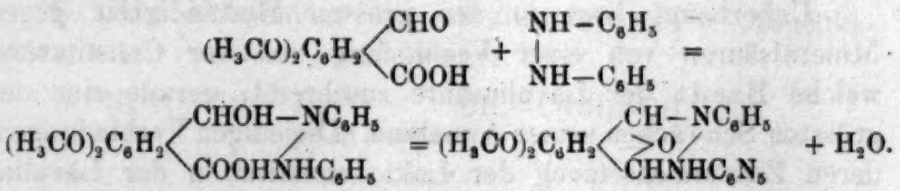
Ueberhaupt liegt in der grossen Beständigkeit gegen Mineralsäuren von einer Verbindung von der Constitution, welche Bredt der Lävulinsäure zuschreibt, gerade eine der grössten Schwächen seiner Annahme. Diejenigen Verbindungen, deren Zusammensetzung der Laktonconstitution der Lävulinsäure am ähnlichsten ist, verändern sich leicht unter diesen Bedingungen unter Wasseraufnahme, wie z. B. das Acetondiessigsäuredilakton, welches, wie ich gefunden habe, sich in kalter Salzsäure leicht auflöst, um nach kurzer Zeit als Acetondiessigsäure fast vollkommen ausgeschieden zu werden.

3. „Durch Liebermann und Kleemann, sowie von Bistrzycki wurde gezeigt, dass sich die Opiansäure in ihren Reactionen nicht nur wie eine γ-Aldehydocarbonsäure, sondern bisweilen auch wie ein isomeres inneres Anhydrid verhält.“[1]) Von dem Verhalten der Opiansäure gegen Essigsäureanhydrid wird später die Rede sein, und die anderen Reactionen sind leicht erklärbar durch Annahme der Formylconstitution der Opiansäure. Liebermann und Kleemann[2]) erhitzten Opiansäure und Eisessig und erhielten nicht ein Akrylsäure- sondern ein Phtalidderivat. Die erste Phase dieser Reaction ist die Anlagerung des Formyls an Methylen, um eine Hydroxylverbindung zu bilden, die nun nach bekannter Analogie sich unter Wasserabgabe zersetzt:



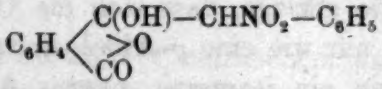
[1]) Ann. Chem. 256, 315.
[2]) Ber. 1886, 2287.

Diese Erklärung scheint mir verständlicher, als anzunehmen, dass die Opiansäure ein Phtalidderivat ist, da sie sich auf bekannte Analogiefälle stützt, während die Voraussetzung, dass ein Hydroxyphtalid eine solche Condensationsfähigkeit zeigen sollte, durch keine Thatsache wahrscheinlich gemacht ist. Auf ähnliche Weise wird die Einwirkung von Opiansäure auf Hydrazobenzol[1]) erklärt:



Zur Erklärung von diesen Versuchen scheint die Annahme, dass die Opiansäure entweder Desmotropie zeigt oder ein Phtalidderivat ist, nicht allein unnöthig, sondern auch unwahrscheinlich.

4. Für die Wahrscheinlichkeit der Existenzfähigkeit eines Hydroxyllaktons führt Bredt[2]) das von Gabriel[3]) entdeckte Produkt an:

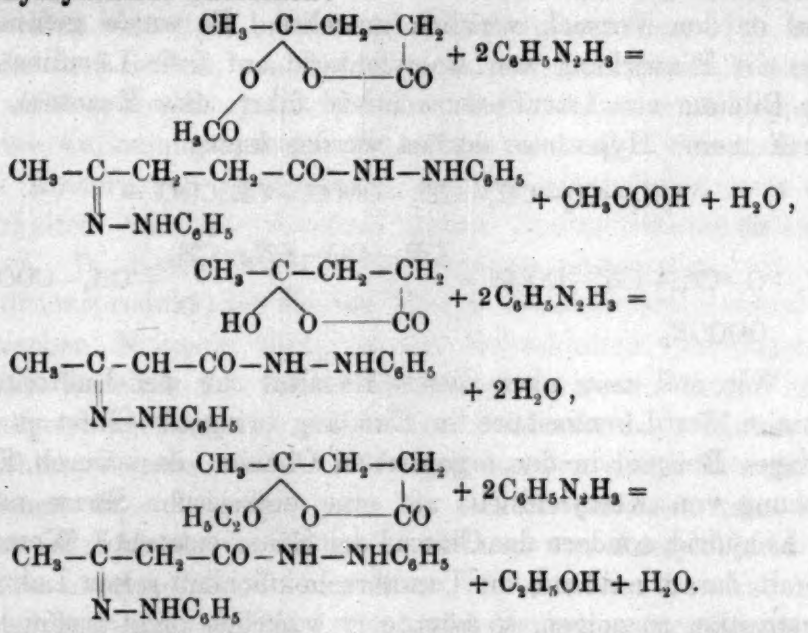


Wenn man aber die Angaben von Gabriel nachschlägt, so findet man, dass eine solche Verbindung gar nicht existirt; allerdings besteht ein Natriumderivat derselben, aber selbst durch Zusatz von verdünnter Essigsäure zersetzt es sich in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan. Die freie Verbindung zeigt daher die grösste Unbeständigkeit, welche eher gegen als für die Beständigkeit einer Verbindung von der Bredt'schen Lävulinsäureconstitution spricht.

5. Um die Constitution der Acetyllävulinsäure zu beweisen, hat Bredt die Einwirkung von Phenylhydrazin gegen diese Säure, sowie gegen Lävulinsäurechlorid, -cyanid und Angelikalakton untersucht und fand, dass das gleiche Phenylhydrazon des Lävulinsäurephenylhydrazins aus allen diesen Verbindungen gebildet wird. Dadurch hat er aber einen Beweis gegen die Laktonconstitution der Lävulinsäure erbracht. Wenn Lävulin-

[1]) Bistrzycki, Ber. 1888, 2521.
[2]) Ann. Chem. 239, 227.
[3]) Ber. 1886, 1253.

säure, Acetyllävulinsäure und Lävulinsäureäther analog constituirte Verbindungen sind, wie es Bredt annimmt, so sollte aus allen drei Körpern dasselbe Phenylhydrazon des Lävulinsäurephenylhydrazids entstehen:



Nach meiner Meinung ist, bei Annahme der obigen Constitution für die Acetyllävulinsäure, absolut kein Grund vorhanden, warum diese Gleichungen nicht für die Lävulinsäure und ihren Aether richtig sein sollten, wenn diese Körper wirklich die von Bredt angenommene Constitution besässen.

6. „Die Umwandlung der Säure in ein beständiges Acetylderivat mittelst Essigsäureanhydrid.“[1]) Ich habe früher eine Erklärung der Bildung von solchen Acetylderivaten der Laktone aus Keton- und Formylsäuren gegeben, die unter Aufnahme von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in dem Carbonyl und darauf folgende Abspaltung von Salzsäure oder Essigsäure entstehen[2]), welche Erklärung Bredt[3]) widerlegt zu haben glaubt. Die Bildung solcher Derivate hat man durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Mukobromosäure und Succinylobernsteinsäureäther beobachtet, aber indem ich meine Erklärung durch einen speciellen Fall an der Lävulinsäure darstellen

[1]) Ann. Chem. **256**, 314.
[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 480.
[3]) Ann. Chem. **256**, 334.

wollte, habe ich irrthümlich Acetylchlorid anstatt Essigsäureanhydrid geschrieben. Bredt hat daraus geschlossen, dass ich das Verhalten von Acetylchlorid gegen Lävulinsäure untersucht habe[1]), und glücklicher Weise war dies die Veranlassung, dass er den Versuch wirklich anstellte. Es wurde gefunden, dass die Einwirkung von Acetylchlorid auf freie Lävulinsäure zur Bildung von Lävulinsäurechlorid führt, eine Reaction, die durch meine Hypothese erklärt werden kann:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH + CH_3COCl =$$

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ OOCCH_3}}{\overset{\substack{Cl\\ |}}{C}}-CH_2-CH_2-COOH = \begin{array}{l} CH_3-CCl-CH_2-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O \text{———} CO \end{array} + CH_3-COOH.$$

Wie soll man aber dieses Resultat mit der Laktonconstitution der Lävulinsäure in Einklang bringen? Giebt es ein einziges Beispiel in der organischen Chemie, dass durch Einwirkung von Acetylchlorid auf eine einbasische Säure nicht ein Anhydrid, sondern das Chlorid der Säure entsteht? Wenn es Bredt darauf ankäme, die Unwahrscheinlichkeit seiner Laktonconstitution zu zeigen, so könnte er wahrlich nicht treffendere Versuche angestellt haben, als die mit Acetylchlorid und Phenylhydrazin. Andererseits findet Bredt[2]), dass Acetylchlorid mit lävulinsaurem Silber die Acetyllävulinsäure liefert. Der Grund, warum aus dem hypothetischen Additionsprodukt von Acetylchlorid und Lävulinsäure Essigsäure und nicht Salzsäure sich abspaltet, dürfte wohl in der grösseren Annäherung der ersten Gruppe zu dem Carboxyl zu suchen sein; setzt man aber Silber an die Stelle von Wasserstoff, so hebt die grosse Affinität von Chlor zu demselben diesen Effect auf und es spaltet sich in diesem Fall Chlorsilber ab.

Ferner meint Bredt, dass, wenn Essigsäureanhydrid wirklich mit dem Carbonyl der Lävulinsäure sich verbinden könnte, es auch zu dem Lävulinsäureäther sich addiren sollte. Eine γ-Diacetoxylvaleriansäure ist vielleicht nur wenig beständig, und die Bildung von einem wahren und beständigen Acetyl-

---

[1]) Wie Bredt dies aus meinen Angaben schliessen konnte ist ganz unbegreiflich, wie jedermann beim Lesen der betreffenden Stellen meiner Arbeit (dies. Journ. [2] **37**, 480—483) sich überzeugen kann.

[2]) Ann. Chem. **256**, 339.

derivat aus einer solchen Verbindung ist erst durch die Möglichkeit einer Essigsäureabspaltung gegeben. Dass es zahlreiche Beispiele giebt, wobei Abspaltungen in Hydroxylderivaten stattfinden, die gar nicht bei den entsprechenden Aethyloxylderivaten eintreten, brauche ich kaum zu erwähnen. Ich kann daher dem Schluss von Bredt nicht zustimmen, dass die Nichteinwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäureäther gegen meine Auffassung spreche. Dass eine solche Reaction auch bei den Aethern von Ketonsäuren vor sich gehen kann, zeigt das Verhalten von Acetylchlorid gegen Succinylobernsteinsäureäther. In diesem Falle wird Salzsäure abgespalten, da das Additionsprodukt der für die Hydro-Benzolderivate charakteristischen Neigung folgt, in ein Benzolderivat überzugehen. Diese Reaction ist meiner Meinung nach von denen nicht genügend berücksicht, welche die Lävulinsäure als Keton betrachten, da man darin ein Beispiel hat von einem Säureäther, welchen man sicherlich nicht als Lakton auffassen kann, und doch entsteht daraus durch Einwirkung von Acetylchlorid ein wahres Acetylderivat. Allerdings bleibt noch die Annahme der Desmotropie als Erklärung dieses Verhaltens des Succinylobernsteinsäureäthers übrig, aber dies scheint mir eher eine Umschreibung als eine Erklärung selbst.[1])

Es scheint mir, dass keine einzige Thatsache nothwendig wendig zu der Annahme einer Laktonconstitution für die Lävulinsäure führt, dagegen existirt eine Anzahl von Thatsachen, welche sehr entschieden gegen eine solche Constitution sprechen, und ich bin deshalb der Meinung, dass die Carbonylconstitution die einzige ist, die unsern jetzigen Kenntnissen entspricht.[2])

Im Juni 1891.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 473; **42**, 19.

[2]) Bredt (Ann. Chem. **256**, 337) meint, dass ich meine Betrachtungen nicht consequent durchführe, da ich für die Oxytetrinsäure eine Constitution vorgeschlagen habe, die analog seiner Lävulinsäureconstitution ist, eine Ansicht, der ich ebensowenig beistimmen kann, wie seiner Widerlegung. Ich habe eine Hydroxylaktonconstitution für die Oxytetrinsäure vorgeschlagen, weil die Eigenschaften derselben eben auf die Abwesenheit eines Formyls hindeuten, und diese Constitution sich eng an die Laktonconstitution der Tetrinsäure anschliesst. Die angegebene Identität von Oxytetrinsäure mit Mesakonsäure (Ber. 1889, 180. Ref.) war mir unbekannt, aus dem einfachen Grund, weil meine Abhandlung schon abgesandt

Nachtrag zum Pyridinbetaïn;

von

Dr. M. Krüger.

(Aus der chem. Abtheilung des physiolog. Instituts zu Berlin.)

In der Mittheilung „Ueber Betaïne von Pyridinbasen“[1]) habe ich erwähnt, dass das Pyridinbetaïn bei der Einwirkung von Natriumamalgam in einen Körper übergeht, welcher sich in alkalischer Lösung beim Erwärmen intensiv blau färbt und dessen salzsaurem Salze wahrscheinlich die Formel zukommt: $C_7H_{11}NOCl$. Ein solcher Wasserstoffgehalt lässt sich nur durch die Annahme der Aneinanderlagerung zweier Pyridinringe erklären, so dass das angegebene Molekül der Verbindung verdoppelt werden muss.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde ich auf eine Arbeit von A. W. von Hofmann[2]) aufmerksam. Hofmann fand, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Pyridinalkyljodide die wässrigen Lösungen dieser Verbindungen sich intensiv blau färben unter Abscheidung von farblosen, in Aether löslichen und leicht zersetzlichen Oelen, welche einen

---

war, ehe das Heft der Berichte mich erreichen konnte. Die Bildung von Mesakonsäure aus Dibrommethylacetessigäther ist übrigens verständlich:

$$CHBr_2-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5+3KOH =$$

$$HOC-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOK + 2KBr + 2H_2O$$

$$HOC-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOK + KOH = KOOC-CHOH-\underset{\displaystyle C-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOK =$$

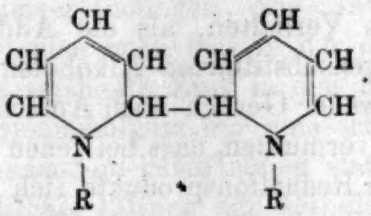
$$KOOC-CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOK + H_2O.$$

Es ist mir niemals eingefallen, an die Möglichkeit der Existenz von γ-Hydroxylaktonen zu zweifeln, und ich habe früher wie jetzt nur behauptet, dass die vorhandenen Thatsachen eine solche Constitution für die Lävulin- und ähnliche Säuren sehr unwahrscheinlich machen.

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 271—303, 364—377. Ber. **23**, 2608—2610.

[2]) Ber. **14**, 1497.

eigenthümlichen, die Schleimhäute heftig reizenden Geruch besitzen. Silbernitrat oxydirt dieselben besonders in der Wärme unter Rückbildung der Pyridoniumverbindungen. Die Entstehung der Basen aus den Pyridinäthyljodiden verläuft in der Weise, dass die Halogenatome abgespalten werden und zwei Pyridinringe, in deren jedem eine doppelte Bindung gelöst ist, zusammentreten. Die Constitution der Basen ist daher nach Hofmann:



Solche Doppelbasen bilden nun die Additionsprodukte des Pyridins mit Methyl-, Aethyl-, Amyljodid und Benzylchlorid; doch ist das Auftreten der Blaufärbung nur bei den ersteren dreien erwähnt.

Berücksichtigt man bei der Einwirkung des Natriumamalgams nur die Farbenerscheinungen, so verläuft die Reaction in gleicher Weise bei den Pyridinäthyljodiden, wie beim Pyridinbetaïn und Pyridincholin. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass anch weitere Pyridoniumverbindungen sich gleich verhalten werden. In der That schliessen sich den genannten Verbindungen an: das Pyridinpropyljodid und Dipyridin-Aethylenbromid, ferner das Pyridinmonochlorhydrin, welches weiter unten beschrieben werden soll.

Die Farbenerscheinung tritt nicht bei allen mit gleicher Intensität hervor. Besonders schön zeigt sich die blaue, in der Kälte meistens in eine purpurviolette übergehende Farbe beim Pyridin-Methyljodid, -Aethyljodid, beim Pyridin-Betaïn, -Cholin und -Monochlorhydrin. Die Reaction gelingt gleich gut, ob man Natriumamalgam in der Kälte oder in der Wärme auf die wässrigen Lösungen dieser Körper einwirken lässt.

Die Lösungen des Pyridin-Propyljodids, -Amyljodids und des Dipyridin-Aethylenbromids bleiben bei der Einwirkung von Natriumamalgam in mässiger Wärme zunächst unverändert, nur zuweilen nimmt der auf der Oberfläche sich bildende Schaum eine blaue Farbe an. Schüttelt man dagegen das

Gefäss mit der Flüssigkeit in seitlicher Richtung hin und her, so ziehen sich von der Oberfläche nach dem Innern zu blaue Streifen, welche schnell wieder verschwinden.

Beim Abkühlen nimmt jedoch die ganze Flüssigkeit eine wenig intensive grünblaue Farbe, welche in der Kälte längere Zeit beständig ist.

Abgesehen von den Farbenerscheinungen zeigen die Pyridinalkyljodide bei der Reduction mit Natriumamalgam ein wesentlich anderes Verhalten, als die Additionsprodukte des Pyridins mit halogensubstituirten Alkoholen oder Säuren. Bei diesen zeigt sich weder Geruch noch Ausscheidung von Oelen. Man könnte daher vermuthen, dass bei jenen neben den Doppelbasen noch andere Reductionsprodukte sich bilden, auf welche die Blaufärbung zurückzuführen ist. Doch lässt sich leicht zeigen, dass diese Eigenschaft, sich in alkalischen Lösungen beim Erwärmen blau zu färben, den Doppelbasen selbst zukommt.

5 Grm. Pyridin-Methyljodid wurden mit Natriumamalgam in der Kälte behandelt, die ausgeschiedene Base sofort in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung sorgfältig abgetrennt und mehrmals mit Wasser geschüttelt. Vermischt man einen Theil der ätherischen Lösung mit Wasser, dunstet den Aether ab, bis die Base als Oel zurückbleibt, so nimmt die wässrige Flässigkeit nach Zusatz weniger Tropfen Natronlauge beim Erwärmen blaue Farbe an. Schöner und intensiver tritt die Färbung ein, wenn man die mit dem mehrfachen Volumen Alkohol verdünnte ätherische Lösung mit wenig Natronlauge erwärmt, in diesem Falle bleibt die Base in Lösung.

Wenn demnach bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Pyridinalkyljodide trotz der Ausscheidung der Doppelbasen eine Blaufärbung der wässrigen Lösungen eintritt, so beweist dies, dass die Doppelbasen in Wasser und verdünnten Alkalien nicht unlöslich sind. Ihre Löslichkeit nimmt jedoch, wie sich aus der Intensität der Färbungen folgern lässt, mit der Concentration der Laugen ab. Ebenso wird man von der Stärke der Färbung, welche die verschiedenen Pyridinäthyljodide zeigen, auf die Löslichkeit der aus ihnen entstehenden Doppelbasen schliessen dürfen; als schwer löslich in Wasser sind daher die durch Reduction von Pyridin-Propyljodid, -Amyl-

jodid und Dipyridin-Aethylenbromid erhaltenen Basen anzusehen. Doch erhält man auch bei diesen Pyridinadditionsprodukten sehr intensive blaue Farben, wenn man die Reduction in alkoholischer Lösung vor sich gehen lässt, in welchem Falle, wie erwähnt, eine Ausscheidung der Doppelbasen nicht stattfindet.

Zinkstaub oder ein Gemenge von Zink- und Eisenstaub in alkalischer Lösung wirkt in derselben Weise reducirend auf die Pyridoniumverbindungen, wie Natriumamalgam; die Erscheinungen verlaufen auch hier in der angegebenen Weise. Nur lässt das fein vertheilte Zink in den Fällen, wo bei Anwendung von Natriumamalgam nur eine schwach blaue Farbe eintritt, nicht erkennen, ob Blaufärbung stattgefunden hat oder nicht. In alkoholischer Lösung der betreffenden Pyridinalkyljodide gelingt die Reaction auch dann gut.

Beim Pyridinbenzylchlorid habe ich niemals das Auftreten einer Blaufärbung weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung beobachten können.

A. W. von Hofmann hat nur von den Pyridinalkylhaloïden nachgewiesen, dass aus ihnen bei der Reduction mit Natriumamalgam Doppelbasen der angegebenen Constitution entstehen. Es bedarf daher die Frage noch einer Erörterung, ob auch aus denjenigen Pyridoniumverbindungen, welche durch Addition des Pyridins mit halogensubstituirten Alkoholen, Säuren etc. entstehen, Körper derselben Klasse gebildet werden. Darf man schon vermuthen, dass bei Einwirkung ein und desselben Reagenz auf eine bestimmte Klasse von Körpern auch wiederum nur eine Gruppe von Körpern entstehen wird, zumal wenn die Reaction unter denselben Erscheinungen verläuft, so hebt die Analyse des aus dem Pyridinbetaïn erhaltenen Reductionsproduktes, für welches die Formel

$$C_{14}H_{20}N_2O_2 . 2HCl$$

berechnet ist, jeden Zweifel auf, da diese Formel mit der für die Hofmann'schen Doppelbasen berechneten übereinstimmt.

Als Resultat der Versuche ergiebt sich demnach:

Alle Pyridoniumverbindungen, welche durch Addition von Pyridin zu halogensubstituirten Körpern der Fettreihe entstanden sind, geben bei der Reduction mit Natriumamalgam, Zinkstaub oder einem Gemenge von Zink- und Eisenstaub in

wässriger oder alkoholischer Lösung eine blaue Farbe; die erhaltenen Reductionsprodukte sind Doppelbasen, durch Aneinanderlagerung zweier Pyridinringe und Lösung je einer doppelten Bindung entstanden. Es giebt daher die Farbenreaction ein bequemes Mittel an die Hand, um festzustellen, ob ein zu untersuchender Körper eine Pyridoniumverbindung sein kann oder nicht, und sie wird in manchen Fällen vielleicht nicht unwesentliche Dienste leisten können.

Die Additionsprodukte der Homologen des Pyridins mit Alkyljodiden bilden bei der Reduction mit Natriumamalgam ebenfalls Doppelbasen von derselben Beschaffenheit; ob aber auch hier Farbenerscheinungen auftreten, hat von Hofmann nicht erwähnt. Beim β-Picolinbetaïn habe ich, wie früher mitgetheilt (a. a. O.), eine Blaufärbung in wässriger Lösung nicht beobachtet.

Pyridinmonochlorhydrin.

Pyridin giebt nach 6—8stündigem Erwärmen mit Monochlorhydrin auf 125°—130° eine gelbrothe, sehr zähe Flüssigkeit, die nach 36—48 Stunden vollkommen zu kleinen, strahlig geordneten Krystallblättchen erstarrt. Das entstandene Additionsprodukt ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, schwach glänzenden, 6flächigen, anscheinend rhomboëdrischen Krystallen, die an der Luft sehr leicht zerfliessen. Durch Aether wird die Verbindung aus alkoholischer Lösung in Form sehr kleiner rhombischer Blättchen oder in wetzsteinförmigen Krystallen gefällt. Sie schmilzt bei 105°—107° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder einem Gemenge von Zink- und Eisenstaub färbt sich die wässrige Lösung des Körpers in der Wärme intensiv blau, in der Kälte purpurviolett.

Die Analyse des Pyridinmonochlorhydrins ergab:

0,2599 Grm. Substanz gaben 0,4786 Grm. CO_2 und 0,1482 Grm. H_2O.

0,4229 Grm. Substanz gaben 0,3198 Grm. AgCl (bei 100° auf gewogenem Filter bestimmt).

Berechn. f. $C_5N_5N\begin{cases}C_3H_5(OH)_2\\Cl\end{cases}$:		Gefunden:
C	50,66	50,22 %
H	6,33	6,34 „
Cl	18,73	18,71 „.

Die durch frisch gefälltes Silberoxyd aus der Verbindung erhaltene freie Base zeigt alle Eigenschaften einer Ammoniumhydroxydbase; sie besitzt, in Wasser gelöst, stark alkalische Reaction, und fällt die Oxyde der Schwermetalle aus ihren Lösungen. Die Base ist jedoch nur in verdünnten wässrigen Lösungen beständig. Beim Concentriren, selbst über Schwefelsäure im Vacuum, färbt sich die wässrige Lösung tief schwarz und hinterlässt einen syrupösen Rückstand.

Das Platindoppelsalz des Pyridinchlorhydrins krystallisirt in glänzenden, orangerothen Blättchen; es ist in Wasser leicht, in heissem absolutem Alkohol kaum löslich. Es schmilzt bei 180° (uncorr.) unter Zersetzung.

0,3808 Grm. Substanz gaben 0,1028 Grm. Pt.

	Berechn. f. $(C_5H_{12}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,18	27,00 %.

Das Golddoppelsalz bildet citronengelbe, schwach glänzende Blättchen, welche in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich sind. Es schmilzt bei 122°.

0,3222 Grm. Substanz gaben 0,1290 Grm. Au.

	Berechn. f. $C_5H_{12} . NO_2Cl . AuCl_3$:	Gefunden:
Au	39,92	40,04 %.

Oxydation des Pyridinmonochlorhydrins.

Pyridinmonochlorhydrin geht bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung quantitativ über in Pyridinbetaïn unter Abspaltung von Kohlensäure. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH) \\ Cl\end{matrix} + 2O_2 = C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . COOH \\ Cl\end{matrix} + CO_2 + 2H_2O.$$

5 Grm. Pyridinmonochlorhydrin wurden in 70 Ccm. Schwefelsäure, enthaltend 8 Ccm. conc. H_2SO_4, gelöst und mit 8,5 Grm. Chromsäureanhydrid versetzt. Schon beim gelinden Erwärmen trat stürmische CO_2-Entwicklung ein, nach dem Aufhören der heftigen Reaction wurde die Lösung längere Zeit im Sieden erhalten. Die entweichende CO_2 wurde nach dem Trocknen im Chlorcalciumrohr im Kaliapparat aufgefangen. Ihre Menge betrug bei diesem Versuche 1,128 Grm.; das sind 97,16 % der berechneten Menge. Nach vollendeter Oxydation wurde das Reactionsgemisch mit Wasser verdünnt, die Schwefel-

säure und Chromsäure, resp. das Chromoxyd durch Baryumcarbonat entfernt; der nach dem Eindampfen des Filtrates zurückbleibende Rückstand wurde mit einem Gemenge gleicher Theile absoluten Alkohols und conc. Salzsäure extrahirt. Das Filtrat hinterliess einen Körper, der aus Alkohol in glänzenden rhombischen Blättchen krystallisirte; die Winkel betrugen im Mittel aus mehreren Bestimmungen 130,5° und 49,5°, entsprechend den Flächen des Pyridinbetaïnchlorhydrates $d = 2P\infty$ (a. a. O.). Die Verbindung schmolz bei 202°.

Die Analyse ergab:

0,2268 Grm. Substanz gaben 0,4005 Grm. CO_2 und 0,0998 Grm. H_2O.
0,329 Grm. Substanz gaben 0,2709 Grm. AgCl.

	Berechn. f. $C_7H_8NO_2Cl$:	Gefunden:
C	48,41	48,16 %
H	4,61	4,89 „
Cl	20,46	20,37 „.

Bei einem zweiten, in derselben Weise angestellten Oxydationsversuch gaben 6.644 Grm. Pyridinmonochlorhydrin 1,579 Grm. CO_2 (statt 1,543 Grm. CO_2) = 102,33 % der berechneten Menge.

Oxydation des Pyridincholins.

Ebenso, wie Pyridinmonochlorhydrin, liefert auch Pyridincholin bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung Pyridinbetaïn.

3,626 Grm. Pyridincholin, in 60 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (enthaltend 4 Ccm. conc.) gelöst, wurden mit 4 Grm. Chromsäureanhydrid (in 10 Ccm. Wasser) versetzt, und die Lösung $^1/_4$ Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Nach Beendigung des Versuches hatte der Kaliapparat nur um 6 Milligrm. zugenommen. Aus der verdünnten schwefelsauren Lösung wurden in der beim Pyridinmonochlorhydrin erwähnten Weise 2 Grm. reines Pyridinbetaïn erhalten; dasselbe zersetzte sich bei 200°—202°. Die Analyse ergab:

0,2810 Grm. Substanz gaben 0,4983 Grm. CO_2 und 0,1239 Grm. H_2O.
0,3883 Grm. Substanz gaben 0,3197 Grm. AgCl.
Gefunden: 48,36 % C. 4,90 % H. 20,37 % Cl.

Die Oxydation des Pyridincholins verläuft demnach nach der Gleichung:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . CH_2(OH)\\Cl\end{matrix} + O_2 = C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\Cl\end{matrix} + H_2O.$$

Ueber die Ring- und Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen;

von

W. Vaubel.

Allgemein üblich ist auch heute noch die Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen in Methan- und Benzolderivate. Zu den ersteren rechnet man vor allem diejenigen Verbindungen, in welchen sich die Kohlenstoffatome in einer offenen Kette aneinanderreihen, die allerdings mit verschiedenen Zweigketten in Verbindung stehen kann. Doch finden sich unter den Methanabkömmlingen oder werden wenigstens hierzu gerechnet auch solche Verbindungen, bei denen sich die Kohlenstoffatome in einer geschlossenen Kette, einem Ringe, vereinigen. Ich erinnere hier an die Tri-, Tetra- und Pentamethylenderivate. Ausserdem giebt es unter den Methanderivaten genug Verbindungen mit geschlossenen Ketten, bei welchen der Schluss durch andere Elemente gebildet wird, so z. B. bei den Laktonen durch Sauerstoff.

Hinsichtlich der Benzolderivate wurde zuerst die Forderung aufgestellt, sämmtliche hierher gehörige Körper sollten mindestens sechs Kohlenstoffatome besitzen, welche in einer fest geschlossenen Kette mit einander vereinigt wären. Nach und nach hat man aber eine grosse Zahl besonders stickstoffhaltiger Körper kennen gelernt, bei welchen ebenfalls fest geschlossene Ketten vorhanden sind. Dies führte dazu, bei den Benzolderivaten gewisse Unterabtheilungen einzuführen, welche im rechten Lichte betrachtet, mit dem Benzolderivaten weiter nichts gemein haben, wie eben die Eigenschaft, dass die Atome zu einem fest geschlossenen Ringe vereinigt sind. Heute dürfte wohl die Meinung am verbreitetesten sein, dass wir die Kohlenstoffverbindungen in eine weit grössere Anzahl von Gruppen eintheilen müssen, als dies bisher geschehen ist.

Uebereilt wäre es aber nun, das Vorhandensein einer geschlossenen Kette als Merkmal einer Gruppe anzunehmen. Hier muss unterschieden werden zwischen Verbindungen, bei welchen diese geschlossene Kette so fest gefügt ist, dass sie

äusseren Einwirkungen gegenüber sich als verhältnissmässig widerstandsfähig erweist, und solchen, bei denen die Bindung in der geschlossenen Kette nur eine lose ist, deren Ring leicht zerstört werden kann. Ich möchte nun vorschlagen, für solche Verbindungen mit fest geschlossener Kette ausschliesslich den Namen „Kern" zu gebrauchen, für solche mit loser Bindung in der geschlossenen Kette die Bezeichnung „Ring". Wir müssten also von einem Benzolkern und einem Trimethylenring sprechen. Bisher wurden diese Bezeichnungen meist als völlig gleichwerthig angesehen. Sollte ein derartiger Vorschlag schon früher gemacht worden sein, so erlaube ich mir hiermit diese Aufforderung nochmals ergehen zu lassen.

Bei der Betrachtung der Art und Weise, in welcher sich die Kohlenstoffatome zu einem Trimethylen- oder Pentamethylenringe vereinigen, fällt es auf, dass gerade diese Verbindungen verhältnissmässig unbeständig, d. h. äusseren Einflüssen leicht zugänglich sind. Dem gegenüber erscheint der Benzolkern als ein äusserst festes Gefüge. Nehmen wir die Le Bel-van t'Hoff'sche Hypothese als richtig an, d. h. denken wir uns den Schwerpunkt eines Kohlenstoffatoms in die Mitte eines regulären Tetraëders versetzt und die Verbindungen des Schwerpunkts mit den Tetraëderecken als Bindungsrichtungen, so werden bei dem Pentamethylenring die Bindungsrichtungen am wenigsten von der Richtung abgelenkt, welche sie einnehmen würden, wenn sich die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung, also durch Anlagern der Tetraëder in ihren Ecken aneinanderreihen.[1])

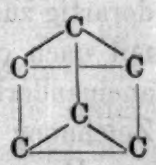
Legen wir dem Benzolkern das Kekulé'sche Schema zu Grunde, so haben wir hier dagegen eine immerhin bedeutende Abweichung von der Richtung, welche die sechs Kohlenstoffatome einnehmen würden, wenn sie sich abwechselnd mit doppelter und einfacher Bindung an einander lagerten. Wir müssten in diesem Falle annehmen, dass im Benzolkern eine gewisse Spannung herrsche. Es ist deshalb, die Richtigkeit des Kekulé'schen Schemas vorausgesetzt, unerfindlich, warum der Benzolkern ein so ganz anders geartetes Gebilde

[1]) Vergl. König, Zur Theorie u. Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe.

sei, wie der Pentamethylenring. Anscheinend kann deshalb entweder das Kekulé'sche Schema nicht das Richtige wiedergeben oder aber die Le Bel-van t'Hoff'sche Hypothese über die „Gestalt" des Kohlenstoffatoms. Nun sind für das Benzol allerdings noch verschiedene andere Schemata angegeben worden, die, obgleich nicht zu allgemeiner Anerkennung gelangt, doch einige Mängel des Kekulé'schen Schemas zu beseitigen scheinen. Vor allen Dingen spricht ausserdem gegen dieses Schema

die Gleichheit der Orthoderivate 1, 2 und 1, 6 und auch der Metaderivate[1]) 1, 3 und 1, 5. Es müssen unbedingt, falls die Kekulé'sche Formel richtig ist, zwei Orthoderivate existenzfähig sein, denn die Entfernung zwischen 1 und 6 ist bei Annahme einer Tetraëderform für das Kohlenstoffatom eine grössere als zwischen 1 und 2. Wenn aber die Substituenten im einen Falle näher an einander kommen als im anderen, so ist es nöthig, dass sich dies in gewissen Eigenschaften der Körper kundgiebt, trotzdem van t'Hoff[2]) das Gegentheil für richtig hält. Eine solche Verschiedenheit der Orthoderivate ist aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden, wenigstens nicht anerkanntermassen.

Dagegen giebt uns die von Ladenburg vertheidigte Prismenformel zwei Orthoderivate, die sich vollständig gleichen müssen, da alle Kohlenstoffatome



gleich weit von einander entfernt und in gleicher Weise unter einander gebunden sind. Gegen dieses Schema hat van t'Hoff[3])

[1]) Zincke, Ann. Chem. 261, 212.
[2]) van t'Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie. S. 80.
[3]) van t'Hoff, a. a. O.

gewichtige Bedenken vorgebracht, indem er ausführt, dass bei Eintritt zweier verschiedener Substituenten in die Orthostellung ein Molekül mit asymmetrischem Kohlenstoffatom entstehen würde, wodurch der Verbindung die Fähigkeit zukommen würde, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Eine derartige Eigenschaft von Orthoderivaten ist aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden, ausgenommen bei denjenigen, bei welchen die Fähigkeit der Drehung der Polarisationsebene im Charakter der Substituenten begründet ist. Auch von Baeyer[1]) hat die Prismenformel aus verschiedenen Gründen vollständig verwerfen zu müssen geglaubt.

Eine andere von Claus aufgestellte Formel, die sogenannte Diagonal- oder centrische Formel, lässt die Kohlenstoffatome sich nach der Mitte zu gegenseitig binden.

Auch gegen dieses Schema sind gewisse Gründe in dem langdauernden Streite über den Benzolkern vorgebracht worden. Doch muss in dieser Hinsicht auf die umfangreiche Literatur dieses Gegenstandes verwiesen werden. Im Uebrigen scheint die Claus'sche Formel diejenige zu sein, welche am meisten Anerkennung verdient.

Eine gewisse Beachtung verlangt die neuerdings von Loschmidt[2]) in Vorschlag gebrachte, sich auf räumliche Verhältnisse beziehende Formel. Derselbe stellte die Kohlenstofftetraëder derartig zusammen, dass sich dieselben mit nach oben gerichteten Spitzen so aneinanderlagern, wie es nebenstehende Zeichnung (Fig. 1) wiedergiebt.

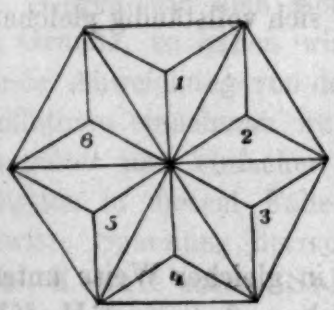


Fig. 1.

Hier passen die Tetraëder, welche wir als regulär ansehen, ohne jede Lücke aneinander und ohne dass

[1]) v. Baeyer, Ber. 23, (1890) 1277 u. f.
[2]) Loschmidt, Wien. Mon. 11, 28.

irgend welche Spannungserscheinungen auftreten könnten. Die Gleichheit der Orthoderivate ist erklärt, das Unvermögen derselben, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, ebenfalls.

Doch giebt es auch genug Gründe, welche gegen diese Configuration sprechen. Vor allen Dingen ist es ihr unsymmetrischer Bau. Auf der einen Seite erheben sich die Tetraëderspitzen, auf der anderen zeigt sich uns eine aus den Basen der Tetraëder zusummengesetzte sechseckige Fläche. Dieser unsymmetrische Bau widerspricht den Anschauungen, die wir über das Benzol haben, und denen wir gerecht werden müssen.

Vielleicht dürfte noch Folgendes von Bedeutung sein. Bei den Versuchen, Disubstitutionsprodukte des Benzols darzustellen, erhalten wir sehr häufig entweder Ortho- und Paraverbindungen zugleich oder nur Metaderivate, letztere wenigstens zum grössten Theile.

So entstehen hauptsächlich Ortho- und Paraverbindungen:

1. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol.
2. Beim Nitriren von in der Methylgruppe halogensubstituirtem Toluol.
3. Beim Nitriren von Chlor-, Brom- und Jodbenzol.
4. Beim Nitriren von Acetanilid unter Bildung von Ortho- und Paranitranilin.
5. Beim Chloriren, Nitriren und Sulfuriren von Phenol.
6. Beim Nitriren von Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure.

Es entstehen hauptsächlich Metaderivate:

1. Beim Nitriren von Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoësäure und Phenylcyanid.
2. Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entstehen Meta- und Parabenzolsulfosäure und zwar vorherrschend die erstere, welche durch längeres Erhitzen in die Parasäure übergeht.

Diese Thatsachen lassen sich nun nicht erklären durch irgend eines der oben erwähnten Schemata.

Eine Erklärung liesse sich aber geben, wenn wir die Loschmidt'sche Formel in der Weise umänderten, dass wir die Tetraëderspitzen abwechselnd nach oben und unten gerichtet

denken. Dadurch würde auch, wie es nebenstehende Zeichnung (Fig. 2) angiebt, der unsymmetrische Bau der Configuration verschwinden.

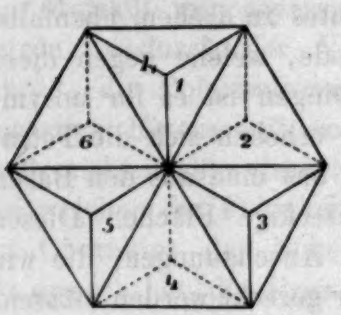


Fig. 2.

In dieser Figur sind die nach oben gerichteten Tetraëder voll ausgezogen worden, die nach unten gerichteten durch punktirte Linien angedeutet.

Vorliegendes Schema zeigt uns, wie sich die Substituenten bei Bildung von nur Ortho- und Paraderivaten auf verschiedenen Seiten anlagern. Wir können in diesem Falle annehmen, die Substituenten stossen sich gegenseitig ab. Ziehen sich dieselben dagegen an, so erhalten wir Metaderivate, die dann durch Erhitzen oder sonstige Einflüsse veranlasst in Ortho- oder Paraderivate übergehen können.

Neben anderen Gründen spricht auch noch gegen die Loschmidt'sche Formel die Schwierigkeit, mit welcher sich aus derselben eine geeignete Formel für das Naphtalin bilden lässt. Die unserige dagegen verhält sich in dieser Frage äusserst günstig, da, wie ich später zeigen werde, mit Leichtigkeit eine für das Naphtalin passende Configuration aus derselben erhalten werden kann.

Unsere Benzolformel dürfte auch im Stande sein, die von v. Baeyer[1]) aufgestellten Forderungen hinsichtlich der Reduction der Terephtalsäure, des Verhaltens des p-Diketohexamethylens beim Einführen zweier Carbäthoxyle in die Parastellung und dergl. mehr zu erfüllen.

Ein weiteres Eingehen auf diese Verbindungen hinsichtlich der Erklärung ihres Verhaltens durch unser Schema dürfte diese Arbeit über den gestatteten Umfang ausdehnen. Es möge dies der Kritik, welche wohl nicht ausbleiben wird, überlassen sein. Hier sollen im Folgenden nur einige besonders interessante Verbindungen behandelt werden, um zu zeigen, dass unser Benzolschema diesen leicht gerecht werden kann. Zum vollen Verständniss dieser Betrachtungen ist es nöthig,

[1]) v. Baeyer, a. a. O

die betreffenden Körper sich mit Hülfe von Tetraëdern zu veranschaulichen. Zeichnungen dürften nicht im Stande sein, das Vorgebrachte klar wiederzugeben.

Hexahydrobenzol.

Beim Behandeln von Benzol mit Jodwasserstoff unter entsprechenden Umständen wird das Hexahydrobenzol erhalten. Nach unserem Schema erfolgt die Bildung so, dass die Kohlenstofftetraëder bei der Hydrirung sich einfach um die die äussere Umrandung des Sechsecks bildenden Tetraëderkanten drehen und zwar immer je zwei gegenüberstehende gleichzeitig Dadurch wird an jedem Kohlenstoffatom eine Bindungseinheit frei, und Wasserstoff kann sich anlagern.

Phloroglucin.

Ueber diesen Körper urtheilt v. Baeyer[1]) folgendermassen: „Die lockerste Benzolverbindung ist das Phloroglucin. In demselben sind drei doppelte Bindungen vorhanden, welche nur wenig fester sind als in den Körpern der Fettreihe."

Die Erklärung dieser Erscheinung ist für uns sehr leicht.

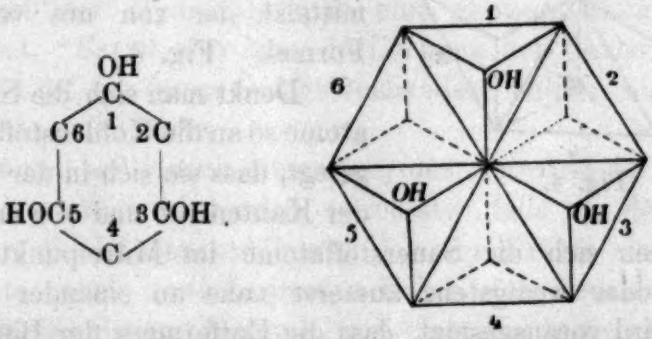


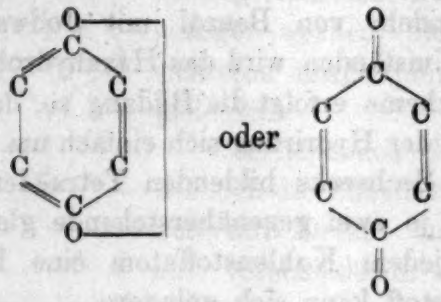
Fig. 3.

Beim Phloroglucin stehen nach unserem Schema die Substituenten alle auf derselben Seite und da, wie bekanntlich angenommen wird, gleichartige Substituenten sich abstossen, so zeigt sich diese abstossende Kraft in der Schwächung der centralen Bindung. Ausserdem dürfte auch die unsymmetrische Anlagerung von einigem Einflusse sein, besonders dann, wenn wir den Hydroxylgruppen Bewegungen in Form von Schwingungen zusprechen.

[1]) v. Baeyer, a. a. O.

Chinone.

Man nimmt häufig an, dass in den eigentlichen Chinonen die zwei Sauerstoffatome durch je eine Valenz mit einander verbunden sind; doch kann man sie auch als Diketone auffassen.



Nimmt man erstere Erklärung als richtig an, so dürfte die Prismenformel durchaus nicht ausreichen, die Constitution dieser Körper anschaulich wiederzugeben; ebenso ist es mit der Kekulé'schen Formel. Verhältnissmässig leicht gelingt dagegen eine Erklärung dieser Verbindungen mittelst der von uns vertretenen Formel. (Fig. 4.)

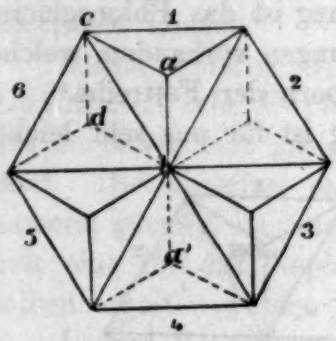


Fig. 4.

Denkt man sich die Sauerstoffatome so an die Kohlenstofftetraëder gelegt, dass sie sich in der Richtung der Kanten *a b* und *a' b* erstrecken, so können sich die Sauerstoffatome im Mittelpunkte *b* verbinden oder wenigstens äusserst nahe an einander kommen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Entfernung der Bindestellen eines Sauerstoffatoms die Ausdehnung einer Tetraëderkante besitzt.

Auch bezüglich der wenigen bekannten Chinone, welche die Sauerstoffatome in Orthostellung haben, dürfte diese Erklärung hinreichend sein. Die Sauerstoffatome würden sich längs der Kanten *a c* und *c d* anlagern.

Phtalsäuren.

Wie allgemein bekannt ist, bildet nur die gewöhnliche Phtalsäure ein Anhydrid. Die Gründe für dieses Verhalten

der Phtalsäuren dürften schwerlich durch die Prismenformel aufzufinden sein; auch die Kekulé'sche Formel ist nicht leicht im Stande diese Erscheinung zu erklären.

Nach unserem Schema ist für die Terephtalsäure eine Anhydridbildung von vornherein ausgeschlossen, da es wohl unmöglich ist, dass zwei Carboxylgruppen sich in der Form eines Anhydrids vereinigen, welche soweit von einander entfernt sind.

In Betreff der Nichtexistenz des Isophtalsäureanhydrids könnte man eine Erklärung unter der Annahme geben, dass gewisse Gruppen, besonders gleichartige, sich abstossen, andere sich anziehen. In unserem Falle würde also die Hydroxylgruppe eine anziehende Wirkung auf das Sauerstoffatom der anderen ausüben.

Bildet man sich mit Hülfe der Tetraëder das System der Isophtalsäure, so sieht man leicht ein, dass das Sauerstoffatom der einen Carboxylgruppe die Hydroxylgruppe der anderen fast oder in Wirklichkeit berühren muss, wenn wir das Sauerstoffatom uns längs einer Kante des Tetraëders gelagert denken. Dabei wird noch vorausgesetzt, dass dem Sauerstoffatom und der Hydroxylgruppe eine gewisse Raumerfüllung zu kommt. Es ist also hier, da Drehung der Carboxylgruppe unmöglich ist, ein festes Gefüge vorhanden, welches nicht leicht zu trennen sein dürfte.

Nehmen wir jedoch einmal an, das Anhydrid der Isophtalsäure sei wirklich entstanden, so müssten, falls wir dem Sauerstoffatom die Längenausdehnung von der Grösse einer Tetraëderkante geben, zwei derjenigen Ecken sich einander nähern, an welche die Sauerstoffatome längs einer Kante sich angelagert haben, welche sich in der Ketonstellung befinden. Da jedoch allen sonstigen Voraussetzungen nach eine solche Annäherung gleicher Substituenten nur durch zwingende Gründe bewirkt werden kann, so müssen wir annehmen, dass auch dieses eine Ursache für die Nichtexistenz des Isophtalsäureanhydrids ist.

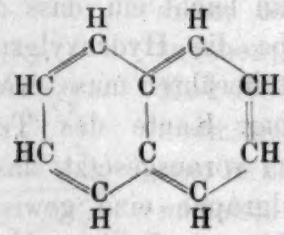
Dagegen ist die Existenz und die leichte Bildung des gewöhnlichen Phtalsäureanhydrids leicht erklärlich. Unter gewöhnlichen Umständen werden sich die beiden Carboxylgruppen wenig beeinflussen. Sie werden um ihre Gleichgewichtslage schwingen, was bei der Isophtalsäure unmöglich ist. Sind nun

irgendwelche wasserentziehenden Mittel vorhanden, so findet eine Beugung der in den Carboxylgruppen befindlichen Kohlenstoffatome zu einander statt. Es geht Wasser weg, und die Kohlenstoffatome werden durch das Sauerstoffatom so gebunden, dass die Richtung desselben einen schiefen Winkel mit der Grundfläche des Benzolsechsecks bildet.

Bei den Cumarsäuren wie bei vielen anderen Körpern zeigt sich das gleiche Verhalten, auch hier bildet nur die Orthoverbindung ein Anhydrid. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse ist nicht erforderlich, da sie ähnliche sind wie bei den Phtalsäuren.

Naphtalin.

Nach der Kekulé'schen Benzolformel besitzt das Naphtalin folgende Constitution:



$= C_{10}H_8$.

Zur Erklärung des Naphtalins nach unserem Schema dürfen wir nicht annehmen, dass sich die Kohlenstoffatome in folgender Weise aneinander lagern. (Fig. 5.)

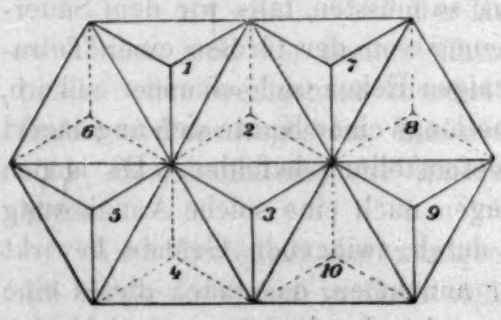


Fig. 5.

In diesem Falle würden wir, da zehn freie Verwandtschaftseinheiten vorhanden sind, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{10}$ erhalten.

Es ist deshalb nöthig, die vier Kohlenstoffatome so an den Benzolkern zu lagern, dass zwei freie Bindungseinheiten weggenommen werden. Dies geschieht dadurch, dass man die zwei anderen Flächen, welche bei je zwei in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatomen in einer Ebene liegen, zu Theilen der Basis

eines neuen Benzolrings macht. Hierdurch erhält man zwei Benzolkerne, deren Grundflächen unter demselben Winkel zu einander geneigt sind, in welchem sich je zwei Tetraëderflächen berühren.

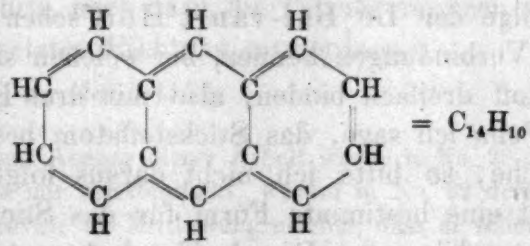
Diese Configuration dürfte allen Anforderungen genügen, auch denjenigen Bamberger's[1]):

1. „Dass das Molekül des Naphtalins symmetrisch ist.
2. Dass von den zwei Kohlenstoffsystemen, aus denen sich dasselbe zusammensetzt, das eine — und als Folge von 1 auch das andere kein Benzolsystem ist.
3. Dass den additiv aufnehmbaren Wasserstoffatomen mit der Zahl vier eine erste Grenze gesetzt ist.
4. Dass durch die (asymmetrische) Aufnahme derselben das dabei betheiligte Kohlenstoffsystem aliphatische, das unbetheiligte Benzolfunction annimmt."

Auch alle übrigen Verhältnisse, wie das Vorkommen einer α- und β-Modification des Naphtols u. s. w., die Bildung der Phtalsäure bei der Oxydation sind durch obige Formel genügend aufgeklärt.

Anthracen.

Wir dürfen für diesen Kohlenwasserstoff, welcher folgende Zusammensetzung nach dem Kekulé'schen Schema besitzt,



$= C_{14}H_{10}$

nicht annehmen, dass derselbe in folgender Weise aufgebaut ist. (Fig. 6.)

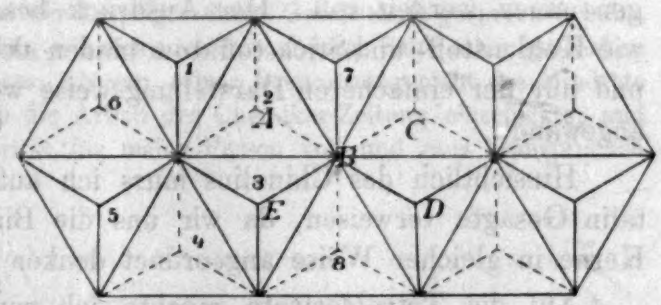


Fig. 6.

Hierdurch würden wir einen Kohlenwasser-

[1]) Bamberger, Ann. Chem. 257, 1 u. f.

stoff von der Formel $C_{14}H_{14}$ erhalten. Denken wir uns vielmehr in der Zeichnung die Kohlenstoffatome 7 und 8 weg, so können wir dieselben in der Weise einfügen, dass eine Fläche des einen den Raum zwischen den Kanten *A B C* und eine Fläche des anderen den Raum zwischen den Kanten *E B D* erfüllt. Auf diese Weise erhalten wir eine Configuration, welche allen Eigenschaften des Anthracens gerecht wird.

Die Bildung des Anthrachinons erklärt sich leicht. Wir können uns in diesem Falle denken, dass sich die Sauerstoffatome längs der freien Kante der Bindungstetraëder anlagern, also im Punkte *B* zusammentreffen.

In ähnlicher Weise lassen sich die übrigen Verbindungen des Anthracens erklären. Es ist jedoch unmöglich, auf alle Verhältnisse hier näher einzugehen.

Es erübrigt noch, die obige Betrachtungsweise auf die dem Benzolkern verwandten Kerne auszudehnen.

In gleicher Weise wie beim Benzol können wir uns die fünf Kohlenstoffatome des Pyridins zusammengestellt denken. Es bleibt dann noch eine Lücke, die sehr gut durch das Stickstoffatom ausgefüllt werden kann, da wir annehmen können, dass es eine dreiseitige Fläche besitzt, welche an Grösse ungefähr einer Tetraëderfläche gleichkommt. Dies ist eine nothwendige Folge der Le Bel-van t'Hoff'schen Theorie, da wir genug Verbindungen kennen, bei welchen sich Kohlenstoff und Stickstoff dreifach binden, also mit drei Ecken sich berühren. Wenn ich sage, das Stickstoffatom besitzt eine dreiseitige Fläche, so bitte ich nicht daraus folgern zu wollen, dass hiermit eine bestimmte Form für das Stickstoffatom angenommen werden soll. Der Ausdruck besagt weiter nichts, wie Kohlenstoff- und Stickstoffatom binden sich in drei Punkten, und nur der einfacheren Darstellungsweise wegen wird er hier angewandt.

Hinsichtlich des Chinolins muss ich auf das beim Naphtalin Gesagte verweisen, da wir uns die Bindung der beiden Kerne in gleicher Weise angeordnet denken müssen.

Auf die Tetrolderivate möchte ich vorerst nicht näher eingehen, da dort der Phantasie bis jetzt noch allzu grosser Spielraum gelassen wird. Nur das will ich bemerken, dass

eine Erklärung nach unserem Schema durchaus nicht auf allzu grosse Schwierigkeiten stossen würde.

Was die grosse Zahl der neuerdings bekannter gewordenen Kohlenstoff-Stickstoffkerne anbetrifft, so bleibt abzuwarten, in welcher Weise sich die Stereochemie des Stickstoffatoms weiter bilden wird. Eine centrische Formel ist auch für diese als wahrscheinlich anzunehmen, doch lässt sich Weiteres bis jetzt nicht darüber sagen.

In Betreff des Unterschiedes zwischen Ring- und Kernbildung möchte ich ausser der geringeren oder festeren Bindung der geschlossenen Kette folgenden, allerdings noch nicht vollkommen erwiesenen Satz aufstellen.

In den Kernen sind die Atome centrisch gebunden, in den Ringen nicht.

Damit ist das Wesen jeder derartigen Gruppirung begründet, von der Art der Bindung hängt die grössere oder geringere Beständigkeit ab.

Zum Schlusse sei mir die Bemerkung gestattet, dass ich ganz unabhängig von der Loschmidt'schen Arbeit dazu gekommen bin, die Kohlenstofftetraëder in oben erwähnter Weise zusammenzustellen. Die häufige Bildung von nur Ortho- und Paraverbindungen bei Darstellung von Disubstitutionsprodukten des Benzols führte mich dazu, die Tetraëderspitzen abwechselnd in entgegengesetzter Richtung anzuordnen.[1])

Giessen, im Juni 1891.

---

[1]) Ein kleiner Auszug dieser Arbeit wurde in No. 28 der Chemiker-Zeitung 1891 von mir veröffentlicht, worauf in No. 32 desselben Blattes ein Dr. S. in Neuville die Mittheilung machte, dass er schon früher über diesen Gegenstand in der Leipziger chem. Gesellschaft gesprochen habe. Diesem Herrn kann ich, wie dies auch von anderer Seite schon geschehen ist, nur erwidern, dass ich von seiner Besprechung nicht das Mindeste gehört hatte, als ich die Arbeit der Chemiker-Zeitung einschickte, und das Recht der Priorität für meine Person voll und ganz beanspruchen muss.

Ueber die Constitution des Cymols;

von

M. Fileti.

Die kürzlich von Widman[1]) angekündigten Thatsachen müssen jedenfalls überraschend berührt haben, da man doch nach übereinstimmenden Versuchen hervorragender Chemiker im Cymol die Existenz des normalen Propyls angenommen hatte. Ich meinerseits, der ich zu denen gehöre, welche sich in den letzten Jahren mit Cumin- und Cymol-Verbindungen befasst haben, beschloss, die Versuche Widman's zu wiederholen, nicht weil ich etwa den geringsten Zweifel an seiner experimentellen Fähigkeit und Genauigkeit gehegt hätte, welche ich, im Gegentheil, schon lange erkannt und geschätzt habe, sondern um meinerseits selbst zu constatiren, dass die bisher angenommene Hypothese unrichtig ist.

Ich begann damit, p-Methylpropylbenzol darzustellen, und da ich dieses von Cymol verschieden fand, ganz wie Widman angegeben, so unterliess ich es, die Synthese des Cymols selbst zu wiederholen.

Das Methylpropylbenzol wurde nach den Angaben von Fittig, Schäffer und König gewonnen; von 100 Grm. Bromtoluol erhielt ich 32 Grm. p-Methylpropylbenzol, welches bei 182°—184° siedete, der grösste Theil bei 183° (Quecksilberfaden im Dampf), bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 730,35 Mm.

15 Grm. dieses Kohlenwasserstoffes wurden in 75 Grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt und das erhaltene Produkt einige Male aus Wasser krystallisirt; das Barytsalz der α-Säure erhielt ich mit Leichtigkeit in reinem Zustande. Um aber das β-Salz rein herzustellen, behandelte ich die durch Abdampfen der Mutterlaugen erhaltenen Portionen mit kaltem, absoluten Alkohol, welcher hauptsächlich das β-Salz aufnimmt, dampfte die alkoholische Flüssigkeit ein und verfuhr mit dem Rückstand

[1]) Ber. 24, 439.

noch einige Male in derselben Weise; endlich krystallisirte ich den letzten Rückstand aus Wasser um. Auf diese Weise erhielt ich 15 Grm. α-Salz, 3 Grm. β-Salz, und ausserdem noch einige Zwischen-Portionen, welche reichlich β-Salz enthielten, deren Reindarstellung ich aber nicht weiter versuchte.

Das α-p-methylpropylbenzolsulfonsaure Baryum lieferte bei der Analyse der 1. und 3. Portion folgende Resultate:

1. 0,8860 Grm. Salz verloren bei 150° 0,0282 Grm. Wasser und lieferten 0,3563 Grm. Baryumsulfat.
2. 0,5431 Grm. Salz verloren bei 150° 0,0170 Grm. Wasser.

	Gefunden in Procenten:		Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$:
	1.	2.	
Wasser	3,18	3,13	3,09
Baryum	22,63	—	23,58.

Das β-Salz hingegen enthält 4 Mol. Krystallwasser:

1. 0,3254 Grm. Salz verloren bei 110° 0,0361 Grm. Wasser.
2. 0,3073 Grm. Salz lieferten 0,1112 Grm. Baryumsulfat. Auf 100 Theile berechnet:

	Gefunden in Procenten:		Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 4H_2O$:
	1.	2.	
Wasser	11,09	—	11,34
Baryum	—	21,27	21,57.

Diese Resultate bestätigen vollständig die Angaben Widman's: das Cymol enthält nicht das normale Propyl, sondern ist ein Isopropylderivat. Es ist wirklich unerklärlich, wie man auf Grund so einfacher experimenteller Thatsachen hin die Existenz der normalen Propylgruppe im Cymol hat annehmen, und wie dieselbe nachher von bedeutenden Forschern hat bestätigt werden können; Widman hat das Verdienst, diesen Fehler aus der Wissenschaft beseitigt und damit den vermeintlichen Umwandlungen der Propylgruppe in der Cumin- und der Cymolreihe jede Basis genommen zu haben.

Nun deutete ich die Thatsache, dass z. B. ein Cymolderivat (damals Propylderivat) sich in ein Derivat der Cuminsäure (Isopropylderivat) umwandelt, indem ich sagte, dass in Folge gewisser Aenderungen, wie z. B. des CH_3 in COOH, die normale Propylgruppe in Isopropyl übergeht; damit stellte ich keine neue Hypothese auf, sondern nahm nur mit allen anderen

Chemikern an, im Cymol sei Normalpropyl enthalten, das Isopropyl hingegen in der Cuminsäure. Dagegen hatte sich Widman einer neuen Hypothese bedient, nach welcher gewisse, zu einem Propyl in para-Stellung befindliche Gruppen dasselbe zur Bildung des Normalpropyls prädisponiren, gewisse andere aber zur Bildung des Isopropyls. Diese Hypothese ist jetzt hinfällig geworden, da, wie Widman selbst sehr richtig in seiner kürzlich erschienenen Abhandlung sagt, solche Umlagerungen nicht stattfinden. Es liegt Widman daher noch ob, in anderer Weise diejenigen Reactionen zu erklären, in welchen sich, seinen Angaben nach, gleichzeitig ein Normal-Propylderivat und ein Isopropylderivat durch Umlagerung innerhalb der Propylgruppe bilden, wie z. B. die Nitrirung der Cumenylacrylsäure, bei welcher er ausser Paranitrozimmtsäure und o-Nitro-p-isopropylzimmtsäure auch ein Isomeres der Letzteren fand, welches er als o-Nitro-p-propylzimmtsäure angesprochen hat.

Turin, Chem. Laborat. der kgl. Universität.

Der Concentrationsgrad von Lösungen, bestimmt durch das Brechungsvermögen;

von

H. O. G. Ellinger.

Löst man einen Stoff in einer Flüssigkeit auf, so wird dadurch der Brechungsexponent derselben verändert, und zwar umsomehr, je concentrirter die Lösung ist; dieses Verhältniss lässt sich zu einer sehr genauen Bestimmung des Concentrationsgrades benutzen.

Zu dergleichen Bestimmungen ist das von Amagat und Jean construirte Oleorefractometer besonders geeignet; „Differenz-Refractometer“ wäre indessen ein besserer Name, weil der Apparat eine weit ausgedehntere Anwendung zulässt, als es der ursprüngliche Name andeutet.

Der Apparat ist folgendermassen eingerichtet: Der Kollimator und das Fernrohr sind in fester Lage angebracht, ihre Achsen in der Verlängerung von einander; wenn das Licht den Kollimator verlässt, tritt es in eine von zwei planparallelen und unter sich parallelen Glasplatten begrenzte Flüssigkeitsschicht und aus dieser in das Fernrohr; allein, auf seinem Wege durch die Flüssigkeitsschicht durchdringt das Licht einen Raum, der mittelst zweier planparallelen Glasplatten wie ein Prisma gestaltet ist, in welches eine Flüssigkeit gegossen werden kann. Der Kollimator hat statt einer Spalte einen Schieber mit senkrechter scharfer Kante, welcher durch Millimeterschrauben seitwärts verstellbar ist und in einer bestimmten Stellung festgeklemmt werden kann. Im Fernrohr findet sich eine durchsichtige Platte mit einer feinen Scala; es befinden sich in der That zwei solche Scalen im Apparat, die eine über der andern, jede mit 100 Eintheilungen, aber mit verschieden gestelltem Nullpunkt. Bei den unten erwähnten Versuchen habe ich nur die untere Scala benutzt, welche 40 Eintheilungen links und 60 rechts vom Nullpunkte hat.

Um den Behälter, in welchem die von den zwei parallelen Glasplatten begrenzte Flüssigkeitsschicht eingeschlossen ist, findet sich eine grössere Mulde, in welche warmes Wasser gegossen werden kann, um dadurch die Temperatur variiren zu können. Bei den unten erwähnten Versuchen habe ich jedoch davon keinen Gebrauch gemacht; die Temperatur war die Zimmerwärme.

Alle drei Flüssigkeitsbehälter haben Abzugsröhren mit Hähnen.

Die hier zu erwähnenden Versuche haben den Zweck, die Menge eines in Wasser gelösten Stoffes zu bestimmen.

Das hierbei benutzte Verfahren ist folgendes: In den Behälter zwischen Kollimator und Fernrohr, sowie in das hohle Prisma wird destillirtes Wasser gegossen. In geringer Entfernung von dem Schieber des Kollimators wird ein Stearinlicht aufgestellt; man wird alsdann das Feld des Fernrohrs in zwei Theile, einen hellen und einen dunkeln, geschieden sehen, die durch eine senkrechte, scharfe Linie getrennt sind. (Sollte diese Grenzlinie farbig und also weniger scharf erscheinen, so kann man einfarbiges Licht verwenden, z. B. indem

man dasselbe durch eine rothe Glasplatte fallen lässt, bevor es in den Kollimator dringt.) Der Platz dieser Grenzlinie lässt sich durch Verstellung des Schiebers ändern; man bringe den letzteren in eine solche Stellung, dass die Grenzlinie auf den Nullpunkt der Scala fällt; in dieser Stellung klemmt man den Schieber fest.

Vertauscht man dann das Wasser in dem Prisma mit der wässrigen Lösung eines Stoffes, so wird sich die Grenzlinie nach einem anderen Punkte der Scala verschoben zeigen; da in dem Apparate die brechende Kante des hohlen Prismas vom Fernrohr aus gesehen nach links gekehrt ist, wird eine Verschiebung der Grenzlinie nach rechts anzeigen, dass die Lösung einen grösseren Brechungsexponenten hat als das Wasser. Selbst sehr kleine Beimischungen ergeben eine merkbare Verschiebung. Hat man es mit einer Kochsalzlösung zu thun, so wird eine Beimischung von nur 1 pro Mille die Grenzlinie bis $^3/_4$ verschieben; eine Salzmenge von 1% giebt die Ablesung $7^1/_2$, von 2% 15 und von 5% 38. Aus der Ablesung kann man also den Concentrationsgrad mit grosser Genauigkeit ableiten. Aehnlich geht es mit andern Lösungen.

Aus einem oder mehreren einzelnen Versuchen wird sich also offenbar leicht ein Promillefactor bestimmen lassen, d. h. die Zahl, mit welcher der abgelesene Zahlenwerth multiplicirt werden muss, um das Promillequantum des Stoffes in der Lösung zu ergeben. In der untenstehenden Tabelle ist dieser Promillefactor für eine Reihe von Stoffen angegeben; doch ist zu bemerken, dass wenn die Ablesungen in den äussersten Theil der Scala fallen, der angegebene Factor etwas zu gross ist, der eingelaufene Fehler wird aber ein paar Zehntel Procent nicht übersteigen.

Ist die vorliegende Lösung stärker concentrirt als das Maximum, welches der Apparat anzugeben vermag, so kann man dieselbe nach einem bekannten Verhältniss verdünnen, bis sie hinlänglich schwach ist, dass sie der Apparat angeben kann (7%—8%, was das Kochsalz betrifft), wonach der Concentrationsgrad der ursprünglichen Lösung leicht zu bestimmen ist. Auch kann man, wenn die vorliegende Lösung eine Ablesung ergiebt, welche in den äusseren Theil der Scala fällt, durch Verdünnung eine kleinere Ablesung erlangen und dadurch grössere Genauigkeit erreichen, wenn man mit einem constanten Promillefactor zu rechnen hat.

Dieser Apparat gestattet, mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten, 2 Ccm. genügen; die Methode ist schnell und leicht anwendbar. Wenn es nicht nöthig ist, die Lösung zu verdünnen, so ist die Bestimmung, wenn der Apparat ein für allemal in Ordnung gebracht ist, in einem Augenblicke zu

Ende gebracht; man hat nur das Licht anzuzünden, destillirtes Wasser in den Behälter und die Probe in das Prisma zu giessen, die Ablesung vorzunehmen und mit dem Promillefactor zu multipliciren. Irgend welche praktische Fertigkeit ist also nicht einmal erforderlich.

Als Beispiele der Genauigkeit, welche die Methode ergiebt, sei Folgendes angeführt:

a) Eine Zuckerlösung wurde geprüft 1. so wie sie vorlag, 2. mit einem Gewichtstheil, 3. mit zwei Gewichtstheilen und 4. mit drei Gewichtstheilen Wasser verdünnt.

Die Ablesungen waren resp.: 49, 24, 16, 12.

Da der Promillefactor des Zuckers 1,6 ist, sind die Zuckermengen demnach, resp. 78,4, 38,4, 25,6 und 19,2 pro mille; danach berechnet, müsste also die Zuckermenge in der ursprünglichen Lösung, resp. 7,84, 7,68, 7,68 und 7,68 % betragen. Aus den oben angeführten Ursachen ist der erste dieser Werthe wahrscheinlich der am wenigstens genaue; während die Ablesungen 12 und 16 sehr scharf waren, zeigte die von 24 eine etwas steigende Tendenz; eine Ablesung von 48 statt 49 hätte ein mit den drei übrigen vollkommen übereinstimmendes Resultat ergeben, falls der Promillefactor constant war. — Die Zuckerlösung war von einem Assistenten präparirt und enthielt 7,7 % Zucker.

b) Eine zweite Zuckerlösung enthielt zuviel Zucker, um direct durch den Apparat angegeben zu werden. Dieselbe wurde deshalb 1. mit einem Gewichtstheil, 2. mit zwei Gewichtstheilen, 3. mit vier Gewichtstheilen und 4. mit sechs Gewichtstheilen Wasser gemischt.

Die Ablesungen waren resp.:

$35^1/_2$ 23,1 14,1 10,

indem das bei 23 und 14 hinzugefügte Zehntel eine steigende Tendenz bezeichnen soll.

Die Anwendung des Promillefactors ergiebt die bezüglichen Zuckermengen in pro mille:

56,8 36,96 22,56 16;

in der ursprünglichen Zuckerlösung finden sich also, hiernach berechnet, resp.:

11,36 % 11,08 % 11,28 % 11,20 %.

Die Lösung enthielt 11,11 % Zucker.

Mischt man Wasser mit Weingeist, so wächst der Brechungsexponent, doch nicht so stark, wie wenn einer der in der Tabelle angeführten Stoffe in Wasser gelöst wird. Die Rechnung mit einem constanten Promillefactor würde deshalb ziemlich ungenaue Resultate ergeben; man kann sich aber

alsdann zuerst eine Tabelle über die Ablesungen bilden, entsprechend den verschiedenen Mengen von Weingeist in den Mischungen, und dann diese Tabelle benutzen. Indem die angegebenen Weingeistmengen Volumenprocente sind, ergaben sich folgende Resultate (die Viertel beruhen auf annähernder Schätzung):

Procent	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Ablesung	2	4	$8^1/_4$	13	18	$22^3/_4$	$27^3/_4$	$32^3/_4$	38	$43^1/_4$	$48^1/_4$.

Die Ablesungen 2 und 4 zeigten eine fallende Tendenz.

Aus dieser Tabelle wird man mittelst Interpolation immer aus der Ablesung die Weingeistprocente finden können, wenn dieselben unter 20 sind.

Beispiele: 5 verschiedene Proben ergaben die bezüglichen Ablesungen:

$44^1/_4$ 33 $21^1/_4$ 6 14.

Sie ergeben folgende Weingeistprocente:

18,4 13,7 9,4 3,1 6,4.

Die Mischungen waren von einem Assistenten so präparirt, dass sie an Procenten Weingeist enthielten:

18,4 13,6 9,5 2,9 6,5.

Tabelle der Werthe des Promillefactors.

Natriumchlorid	$1^1/_3$	Ferrocyankalium	$1^2/_7$	Natriumnitrat	2
Kaliumchlorid	1,7	Ferricyankalium	$1^2/_5$	Kaliumnitrat	$2^1/_3$
Salmiak	$1^1/_5$	—		Ammoniumnitrat	1,84
Calciumchlorid	1	Borax	$2^1/_5$	Bleinitrat	2
Baryumchlorid	$1^4/_5$	—		Baryumnitrat	2
—		Magnesiumsulfat	$2^1/_4$	Strontiumnitrat	$1^3/_4$
Kaliumjodid	$1^3/_4$	Zinksulfat	2,3	—	
Kaliumbromid	1,9	Kupfersulfat	1,95	—	
—		Ferrosulfat	$2^1/_3$	Kaliumoxalat	$1^4/_5$
Kaliumchlorat	$2^6/_7$	Ammoniumsulfat	$1^2/_5$	Ammoniumoxalat	$1^1/_3$
—		Ferro-Ammoniumsulfat	$1^7/_9$	—	
Kaliumdichromat	$1^1/_4$	Kaliumalaun	2,3	Seignettesalz	2
—		Ammoniumalaun	$2^1/_3$	—	
Kaliumcarbonat	1,45	Mangansulfat	2,1	Zucker	1,6
Kaliumhydrocarb.	2,08	—		Dextrin	1,6
Natriumcarbonat	$1^1/_9$	Natriumthiosulfat	$1^3/_4$	Gummi	1,6
—		Natriumsulfit	2	—	

Das Krystallwasser ist in das Gewicht des Stoffes eingerechnet.

Mit den oben genannten Zahlenwerthen wurden die folgenden 51 Proben im Verlaufe von 2 bis 3 Stunden, wie unten angeführt, bestimmt. Die erste Zahl ist die Ablesung, die zweite der berechnete Gehalt (in Procenten), die dritte der wirkliche Gehalt.

Natriumchlorid	a)	26,1	3,48	3,47	Natriumcarbonat		27½	3,06	3,08
	b)	22¼	3,0	3,05	Ferrocyankalium		36	4,63	4,55
Kaliumchlorid	a)	16¼	2,76	2,77	Ferricyankalium		31½	4,41	4,35
	b)	16¾	2,85	2,81	Borax	a)	10¼	2,25	2,22
Salmiak	a)	21	2,52	2,5		b)	15	3,30	3,33
	b)	28	3,36	3,43	Magnesiumsulfat	a)	16	3,6	3,6
Baryumchlorid	a)	16,1	2,90	2,9		b)	11,1	2,5	2,5
	b)	18	3,24	3,33	Zinksulfat	a)	12	2,76	2,73
Kaliumjodid	a)	29½	5,16	5,0		b)	14	3,22	3,25
	b)	18,1	3,17	3,13	Kupfersulfat		14	2,73	2,72
Kaliumbromid	a)	16¼	3,09	3,11	Kaliumalaun	a)	14	3,22	3,24
	b)	14	2,66	2,66		b)	10	2,30	2,22
Kaliumchlorat		7¾	2,21	2,2	Ammoniumalaun	a)	14½	3,20	3,20
Kaliumdichromat	a)	17¾	2,22	2,26		b)	11¼	2,48	2,48
	b)	27	3,38	3,5	Mangansulfat	a)	13	2,73	2,73
Natriumthiosulfat		18	3,15	3,13		b)	17¼	3,63	3,64
Natriumsulfit		14	2,8	2,86	Strontiumnitrat	a)	20	3,5	3,53
Natriumnitrat	a)	17¼	3,45	3,53		b)	15	2,63	2,66
	b)	12½	2,50	2,48	Kaliumoxalat	a)	24,1	4,34	4,35
Kaliumnitrat		9¼	2,16	2,22		b)	17	3,06	3,03
Ammoniumnitrat	a)	19	3,5	3,47		c)	18¼	3,29	3,33
	b)	12	2,21	2,22		d)	13¼	2,38	2,4
Bleinitrat	a)	12½	2,5	2,4	Ammoniumoxalat		22	2,93	3,03
	b)	18	3,6	3,5	Seignettesalz	a)	12¾	2,55	2,52
Baryumnitrat	a)	12½	2,5	2,5		b)	17	3,4	3,43
	b)	17½	3,5	3,5					

Kopenhagen, im Mai 1891.

Optische Analyse von Butterfett;

von

H. O. G. Ellinger.

Mittelst des von Amagat und Jean construirten Oleorefractometers sind eine grosse Menge Versuche über Butterfett angestellt worden zur Beleuchtung der Frage, inwiefern es möglich ist, auf diesem Wege, also durch das Brechungsvermögen, etwaigen Fälschungen auf die Spur zu kommen, Versuche, deren Ergebnisse in verschiedenen Zeitschriften mitgetheilt worden sind. Die Ergebnisse sind indessen nicht besonders übereinstimmend; einige Experimentatoren schliessen aus ihren Versuchen, dass die Methode dem genannten Zwecke ganz vorzüglich entspreche, andere, dass deren Werth zweifelhaft sei.

Die Versuche werden bei 45° angestellt, und zu dem Ende ist die den Flüssigkeitsbehälter umgebende Mulde mit hinlänglich warmem Wasser gefüllt; da diese Mulde mit einem Deckel verschlossen und mit Filz bekleidet ist, verändert sich die Temperatur nur langsam. Bevor die Flüssigkeiten in die bezüglichen Behälter gegossen werden, sind sie bis ca. 50° erwärmt

worden. In den durch die beiden parallelen Glasplatten begrenzten Raum wird ein von Amagat und Jean bestimmtes Normalöl, und in das Prisma die vorliegende Probe von Butterfett gegossen. Wenn dann der Apparat so eingestellt ist, dass die Grenzlinie zwischen Hell und Dunkel auf den Nullpunkt fällt, vorausgesetzt dass der erwähnte Raum und das Prisma dieselbe Flüssigkeit enthalten, so wird jetzt diese Grenzlinie links vom Nullpunkte fallen, was — da die Kante des Prismas nach links zukehrt — beweist, dass das Butterfett ein geringeres Brechungsverhältniss hat, als das Normalöl. Wenn die Ablesung stattgefunden hat, wird das Prisma entleert, mit Alkohol und warmem Wasser gereinigt, mit Watte ausgewischt; eine neue Probe kann sodann hineingebracht werden. Weil die Temperatur in der Mulde stetig etwas sinkt, so muss man jedesmal einen Theil des darin befindlichen Wassers mit etwas wärmerem ersetzen. — Bei diesen Versuchen wird die untere der beiden Scalen benutzt.

Ich habe im Laufe des vorigen Jahres 510 Proben von reiner dänischer Butter, sowie auch eine Menge Proben von der mit dem im Handel befindlichen Margarin zusammengekneteten Butter untersucht. Bevor diese Versuche über Mischungen indessen irgend welche Bedeutung haben können, ist es von Wichtigkeit zu wissen, innerhalb welcher Grenzen das Brechungsvermögen des Butterfettes variiren kann.

Diese Variation ist offenbar von der Beschaffenheit des Futters und dadurch zugleich von der Natur der Gegenden, wo die Butter erzeugt wurde, sowie von der Jahreszeit, abhängig.

Die 510 Proben habe ich in folgende 4 Zeitperioden eingetheilt:

A	Februar–Juni (incl.):	209 Proben
B	September u. Oktober:	174 „
C	November:	57 „
D	December:	70 „

In der untenstehenden Tabelle finden sich die Ergebnisse der Untersuchungen angegeben; in der ersten Columne die abgelesenen Scalen-Eintheilungen, während die Zahlen in den 4 übrigen Columnen die Anzahl der Butterproben bezeichnen, welche die bezüglichen Ablesungen ergaben.

	A	*B*	*C*	*D*		*A*	*B*	*C*	*D*		*A*	*B*	*C*	*D*
37	1	—	—	—	31½	16	8	1	2	27	3	21	1	—
36	1	—	—	—	31	33	14	3	1	26½	—	9	2	—
35	1	—	4	5	30½	12	5	1	1	26	—	22	2	—
34½	1	—	—	—	30	32	7	2	—	25½	—	4	1	—
34	6	1	10	11	29½	9	5	—	—	25	—	31	3	—
33½	2	—	1	8	29	18	3	—	—	24½	—	8	—	—
33	13	2	8	22	28½	12	—	1	—	24	—	8	1	—
32½	6	1	—	6	28	16	10	4	—	23½	—	1	2	—
32	26	7	8	14	27½	1	4	1	—	23	—	3	1	—

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dass das Brechungsvermögen im Herbst zunimmt (je niedriger die Zahl, desto grösser das Brechungsvermögen, der Einrichtung des Apparates gemäss), um danach in dem letzten Theil des Jahres wieder abzunehmen; besonders hoch sind die im December abgelesenen Zahlen, indem keine der 70 Butterproben eine Zahl unter $30^1/_2$ ergab.

Die mittleren Zahlen der vier Perioden waren:

A	*B*	*C*	*D*
$30^1/_2$	27	$30^1/_2$	33.

Wenn man nun auch durch Untersuchung einer grösseren Anzahl Proben, als der von mir genommenen, zu etwas anderen Resultaten gelangen dürfte, so muss doch die hier vorliegende Anzahl für einen einigermassen genauen Ueberblick genügend sein.

Die Naturbutter variirt also ersichtlich von 37^0—23^0; doch sei hier bemerkt, dass sich an die beiden Butterproben, die resp. 37^0 und 36^0 ergaben, in andern Beziehungen solche Abnormitäten knüpften, dass es, um die Verwendbarkeit der Methode zur Entdeckung von Fälschungen zu beurtheilen, ganz wohl verantwortlich ist, von diesen beiden Fällen abzusehen und also die Variation von 35^0—23^0 zu setzen.

Wenn man die Herbstmonate abrechnet, erweist sich die niedrigste Ablesung als 27^0, d. h. gerade die von Violette bei seinen Versuchen gefundene Zahl.

Was die Versuche mit den Mischungen betrifft, so führe ich noch folgendes an:

Die verschiedenen im Handel befindlichen Sorten von Margarin haben einen etwas verschiedenen Gehalt von Butterfett und damit verschiedenes Brechungsvermögen. Das Margarin, welches am wenigsten davon enthielt — es war zu $^1/_2\,\%$ angegeben —, ergab bei der Untersuchung die Ablesung 8^0 (links vom Nullpunkt).

Mischt man Naturbutter, welche die höchste Ablesung (35^0) ergiebt, zu gleichen Theilen mit solchem Margarin, so ergiebt die Mischung die Ablesung $21^1/_2{}^0$, d. h. eine unter der niedrigsten Grenze der Naturbutter (23^0) gelegene Zahl.

Die Methode giebt somit vollständige Aufklärung über eine Fälschung mit 45 % Margarin und darüber.

Die in dem letzten Theil und in der ersten Hälfte des Jahres erzeugte Butter lässt sich höchstens mit 30 % der erwähnten Margarinsorte mischen, ohne dass es mittelst des Oleorefractometers zu entdecken wäre.

Kopenhagen, im Mai 1891.

Ueber polymeres Trichloracetonitril;

von

N. Tscherwen-Iwanoff.

Nach Versuchen von A. Weddige[1]) wird das gewöhnliche Trichloracetonitril durch Einwirkung von trockner Salzsäure und sehr langes Stehen am Lichte in polymeres Trichloracetonitril umgewandelt. Diese Darstellungsmethode ist wegen der ungemein langen Zeitdauer der Reaction zur Gewinnung grösserer Mengen der Verbindung nicht geeignet. Ich habe daher Versuche gemacht, eine vortheilhaftere Methode aufzufinden und in dem trocknen Bromwasserstoff ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, in kurzer Zeit beliebige Mengen des Trichloracetonitrils zu polymerisiren. Zu dem Zweck wird das Nitril mit Bromwasserstoff gesättigt, wobei ein dicker Brei entsteht, welcher unter vorübergehender Verflüssigung nach 36 Stunden vollständig fest geworden ist. Die Identität des polymeren Körpers mit dem von Weddige dargestellten wurde durch Schmelzpunkt (96°) und Analyse festgestellt. Im Besitze einer grösseren Menge Materials habe ich das bereits früher von Weddige dargestellte Amidodiperchlormethylkyanidin,

$$(CNCCl_3)_2CNNH_2$$

etwas näher untersucht. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abscheidung von Chloroform und Ammoniak das bei 152°—153° schmelzende Dioxyperchlormethylkyanidin, $(CN)_3\begin{cases}OH\\OH\\CCl_3\end{cases}$. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Amidodiperchlormethylkyanidin wird Amidodimethylkyanidin,

$$(CN)_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{cases}$$

gebildet, welches in langen, bei 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Leipzig, im Juli 1891. Laboratorium von A. Weddige.

---

[1]) Dies. Journ. **33**, 1886.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und Orthodiketone;

von

Th. Curtius und K. Thun.

Diamid wirkt bekanntlich auf Aldehyde noch in stark mineralsaurer Lösung unter Bildung von Condensationsprodukten leicht ein.

Mit Ketonen der verschiedensten Art reagirt es dagegen in saurer Lösung gar nicht, weil die entstehenden Körper nicht wie die Condensationsprodukte von Hydrazin mit Aldehyden in dieser Lösung beständig sind, sondern durch Säuren schon in der Kälte wieder in ihre Componenten zerfallen. Man gewinnt die Condensationsprodukte von Hydrazin und Ketonkörpern daher am besten durch Einwirkung des Hydrates auf die letzteren, mit oder ohne Zusatz von Alkohol.

I. Hydrazinhydrat und Monoketone.

Hydrazinhydrat wirkt auf die gewöhnlichen Monoketone in zweierlei Weise ein.

1. Trägt man die Ketone in überschüssiges Hydrazinhydrat ein, so entstehen nach der Gleichung:

$$R_2.CO + N_2H_4, H_2O = R_2C:N—NH_2 + 2H_2O$$

secundäre, unsymm. Hydrazine, welche sehr unbeständiger Natur sind, indem sie ausserordentlich leicht schon in der Kälte unter Hydrazinabspaltung nach der Gleichung:

$$2R_2C:N.NH_2 = R_2C:N—N:CR_2 + N_2H_4$$

in die sehr beständige Form der Azine übergehen.

2. Dieselben Azine gewinnt man unmittelbar, wenn man die berechnete Menge Hydrazinhydrat zu 2 Mol. Keton hinzufügt:

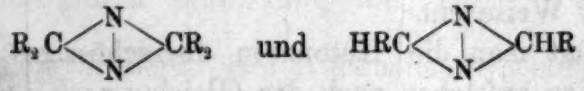
$$R_2CO + H_2N—NH_2, H_2O + COR_2 = R_2C:N—N:CR_2 + 3H_2O.$$

Wir haben zunächst die nach dieser zweiten Reaction entstehenden, beständigen Azine näher untersucht und die allgemeine Gültigkeit des Processes festgestellt[1]); und zwar haben wir Hydrazinhydrat auf Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylhexylketon, Diäthylketon und Acetophenon einwirken lassen.

Sämmtliche Körper reagiren in derselben Weise mit Diamid unter Bildung gut charakterisirter Körper, und zwar die niederen Glieder mit grosser Heftigkeit in der Kälte, die höheren durch Erwärmen, Acetophenon erst im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur.

Die Reaction geht also in der Weise vor sich, dass sich gerade wie bei der Einwirkung von Aldehyden auf Hydrazin 2 Mol. Keton mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen.[2]) Will man die entstehenden Azine mit einem allgemeinen Namen bezeichnen, so erscheint uns der Ausdruck „Ketazin" im Gegensatz zu den „Aldazinen", den analog constituirten Condensationsprodukten von Hydrazin mit Aldehyden, zweckmässig zu sein. Streng genommen sind diese Körper im Sinne der früher gegebenen Nomenclatur[3]) Derivate des Azimethylens $CH_2=N-N=CH_2$.

Die Ketazine und Aldazine könnten, wie früher von dem Einen von uns schon ausgeführt wurde[4]), auch im Sinne nachstehender Formel:



constituirt sein.

Nachdem sich aber, wie in der nachfolgenden Abhandlung über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzophenon gezeigt werden wird, herausgestellt hat, dass in den Monoketonen der Ketosauerstoff nicht durch die Gruppe (NH—NH)″ sondern durch die Gruppe (N—NH_2)″ ersetzt wird, erscheint

---

[1]) Ueber die unsymm. secund. Hydrazine, welche als Condensationsprodukte von 1 Mol. Hydrat und 1 Mol. Keton entstehen, vergl. die nachfolgenden Abhandlungen von Curtius und Rauterberg und Curtius und Pflug.

[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 43.

[3]) Dies. Journ. [2] **44**, 96.

[4]) Dies. Journ. [2] **39**, 137.

sowohl für die Aldazine wie für die Ketazine die Constitutionsformel:

$$R_2C{=}N{-}N{=}CR_2$$

die meiste Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Die Ketazine sind unzersetzt destillirende Körper. Diejenigen von ihnen, welche fette Alkyle enthalten, sind flüssig und spec. leichter als Wasser; diejenigen, welche mit aromatischen Kohlenstoffresten verbunden sind, bilden feste Substanzen.

Die Aldazine zerfallen dagegen bekanntlich durch Destilliren in Stickstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzalazin $C_6H_5CH{:}N{-}N{:}CHC_6H_5$ z. B. in Stickstoff und Stilben.[1]) Bei manchen Gliedern wird diese Spaltung allerdings erst durch anhaltendes Kochen erreicht.

Die Ketazine lösen sich in Alkohol und in Aether. Die kohlenstoffärmsten Glieder mischen sich aber auch mit Wasser; die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome rasch ab. Im Gegensatz zu den Aldazinen werden die Ketazine ferner schon durch verdünnte Säuren in der Kälte unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt. Gegen Alkalien sind sie sehr beständig, sogar in der Wärme; ebenso gegen alkalische Reductionsmittel (Natrium in alkoholischer Lösung), während die Aldazine bei der gleichen Behandlung leicht in symm. secundäre Hydrazine, resp. 2 Mol. des betreffenden primären Amins übergehen.[2])

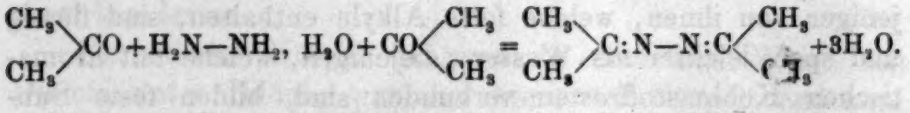
Bisdimethylazimethylen und Bismethylpropylazimethylen scheinen durch Natriumamalgam gar nicht verändert zu werden; Bisphenylmethylazimethylen wurde zunächst ebenfalls nicht angegriffen, bei längerem Stehen oder durch Erwärmen ging es unter Wasseraufnahme wieder in Acetophenon und Hydrazin über.

Die Ketazine reduciren Fehling's Lösung in Folge ihrer Beständigkeit gegen Alkali gar nicht, ammoniakalische Silberlösung erst durch anhaltendes Kochen oder durch langes Stehen in der Kälte. Am Lichte und an der Luft färben sich insbesondere die kohlenstoffreichen Glieder gelb und erleiden allmählich Zersetzung. Bismethylphenylazimethylen ist auch in reinem Zustande strohgelb.

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 45. [2]) Das. S. 47.

Bisdimethylazimethylen $(CH_3)_2C:N—N:C(CH_3)_2$.

Hydrazinhydrat wirkt, auf Aceton getropft, mit explosionsartiger Heftigkeit und unter starker Erhitzung.



Zu 22 Grm. Aceton wurden 10 Grm. Hydrazinhydrat allmählich unter Abkühlung gefügt. Der Acetongeruch verschwindet schon nach kurzer Zeit und macht einem bitterlichen Geruch nach Coniin Platz; nach Zusatz des letzten Tropfens des Hydrates ist auch die Reaction beendet. Die wasserklare Flüssigkeit wurde über viel Pottasche einige Stunden getrocknet, hierauf abgegossen und der fractionirenden Destillation unterworfen. Nahezu der ganze Kolbeninhalt destillirte bei 131° über. Erhalten wurden 16,5 Grm. reines Produkt.

Bisdimethylazimethylen ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich scharfem, bitterlichem Geruch. Es siedet vollkommen unzersetzt bei 131°, besitzt das spec. Gew. 0,8365 bei 21,5°, (nach Westphal) und ist mit Wasser, Aether oder Alkohol in jedem Verhältniss mischbar.

Durch Mineralsäuren, auch durch Pikrinsäure, wird es schon in der Kälte in Aceton und Hydrazin gespalten; gegen Alkalien ist es vollkommen beständig.

0,1639 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3848 Grm. CO_2 und 0,1588 Grm. H_2O; entsprechend 0,10494 Grm. C und 0,017644 Grm. H.

0,2666 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 744 Mm. 61 Ccm. N, entsprechend 0,067612 Grm. N bei 760 Mm. und 0°.

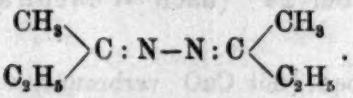
	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:		Gefunden:
C_6	72	64,28	64,03 %
H_{12}	12	10,72	10,76 „
N_2	28	25,00	25,36 „
M	112	100,00	100,15 %.

Bestimmung der Molekulargrösse nach V. Meyer im Anilinbade.

$p = 0{,}0735$ Grm. $V = 16{,}5$ Ccm. $B = 736$ Mm.

	Gefunden:	Berechnet:
D	3,682	3,843
M	106,3	112.

Bismethyläthylazimethylen:



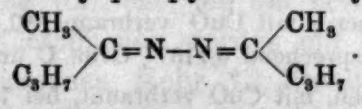
Zu 27 Grm. Methyläthylketon wurden 10 Grm. Hydrazinhydrat tropfenweise zugefügt. Die Mischung erwärmt sich bis zum Sieden und trübt sich bald durch Ausscheidung von Wasser. Das über Pottasche getrocknete Produkt (23 Grm.) wurde der fractionirenden Destillation unterworfen. Die Fraction von 167°—172° ergab 20 Grm. Substanz und bestand, wie aus der Analyse ersichtlich, aus reinem Ketazin, obgleich kein ganz constanter Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck erhalten werden kann. Das so gewonnene Bismethyläthylazimethylen ist in seinen Eigenschaften den Bisdimethylazimethylen sehr ähnlich, es besitzt nicht so intensiven Geruch, ist farblos und hat bei 24° das spec. Gew. 0,8335 (nach Westphal). Siedepunkt 168°—172°; bei 12 Mm. 75°. Es ist in Wasser schwerer löslich als die Bisdimethylverbindung.

0,1335 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3354 Grm. CO_2 und 0,1398 Grm. H_2O; entsprechend 0,91472 Grm. C und 0,015333 Grm. H.

0,1568 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 24° und 747 Mm., entsprechend 0,031726 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2$:		Gefunden:
C_8	96	68,57	68,51 %
H_{16}	16	11,43	11,63 „
N_2	28	20,00	20,23 „
M	140	100,00	100,37 %.

Bismethylpropylazimethylen:



34 Grm. Methylpropylketon wurden mit 10 Grm Hydrazinhydrat vermischt; es tritt nur schwache Erwärmung ein. Man beendet die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Erhalten wurden 30 Grm. über Pottasche getrocknete Flüssigkeit, welche durch zweimaliges Fractioniren 19 Grm. bei 195°—200° siedendes Bismethylpropylazimethylen ergaben. Dieser Körper ist den vorherbeschriebenen Ketazinen sehr ähnlich; es löst sich schwer in Wasser, besitzt einen eigen-

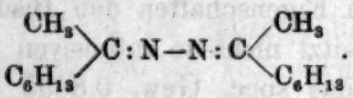
thümlichen, an Pfeffermünz erinnernden Geruch, und hat das spec. Gew. 0,8330 bei 24° (nach Westphal). Siedepunkt 95° bei 12 Mm.

0,1215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3172 Grm. CO_2 und 0,1315 Grm. H_2O; entsprechend 0,086509 Grm. C und 0,014611 Grm. H.

0,1317 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 739 Mm. 20,7 Ccm. N; entsprechend 0,022432 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{10}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C_{10}	120	71,43	71,20 %
H_{20}	20	11,90	12,02 „
N_2	28	16,67	17,03 „
M	168	100,00	100,25 %.

Bismethylhexylazimethylen:



5 Grm. Hydrazinhydrat wurden mit 25 Grm. Methylhexylketon 3 Stunden gekocht. Beim Fractioniren des über Pottasche getrockneten Produktes gingen noch 5 Grm. des unveränderten Ketons vom Siedepunkt 170° über, zwischen 286°—290° destillirte das Ketazin als schwach gelbe Flüssigkeit. Zurück blieb ein braunes Oel, welches nicht weiter untersucht wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 13 Grm.

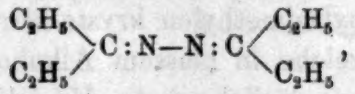
Bismethylhexylazimethylen ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlich basischem Geruch. Es besitzt das spec. Gew. 0,8300 bei 24° (nach Westphal). Siedep. 150° bei 12 Mm.

0,1500 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4172 Grm. CO_2 und 0,1721 Grm. H_2O; entsprechend 0,11377 Grm. C und 0,019122 Grm. H.

0,1234 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 746 Mm. und 24° 12,5 Ccm. N; entsprechend 0,013742 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{16}H_{32}N_2$:		Gefunden:
C_{16}	192	76,19	75,85 %
H_{32}	32	12,70	12,75 „
N_2	28	11,11	11,13 „
M	252	100,00	99,73 %.

Bisdiäthylazimethylen:



wurde wie die beschriebenen Ketazine dargestellt. Die Beendigung der Reaction musste durch Kochen herbeigeführt werden.

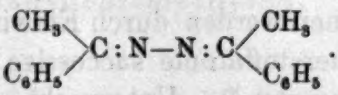
Aus 26 Grm. Diäthylketon und 9 Grm. Hydrazinhydrat wurden 20,5 Grm. Ketazin vom Siedep. 190°—195° und dem spec. Gew. 0,836 bei 24° (nach Westphal) gewonnen. Es ist den beschriebenen Ketazinen sehr ähnlich; sein Geruch gleicht demjenigen des Bisdimethylazimethylens. Siedep. 92° bei 12 Mm.

0,1370 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3572 Grm. CO_2 und 0,1440 Grm. H_2O; entsprechend 0,094718 Grm. C und 0,01600 Grm. H.

0,1350 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 740 Mm. 20,7 Ccm. N; entsprechend 0,022583 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{10}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C_{10}	120	71,43	71,10 %
H_{20}	20	11,90	11,67 „
N_2	28	16,67	16,72 „
M	168	100,00	99,49 %.

Bismethylphenylazimethylen:



Acetophenon wirkt nicht in der Kälte, sehr schwer nur durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf Hydrazinhydrat ein; die Einwirkung vollzieht sich am besten im geschlossenen Rohr. 5 Grm. Acetophenon wurden mit $1^1/_2$ Grm. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Ketazin schied sich nach dem Erkalten in Gestalt einer gelben Krystallmasse aus, welche von einem gelben Oel und einer wässrigen Flüssigkeit (Hydrazinhydrat enthaltend) durchtränkt war. Der feste Körper wurde von dem Oel abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten. Das abfiltrirte Oel verwandelte sich durch Schütteln und längeres Stehenlassen mit Wasser in einen feinen, gelblichen Niederschlag, der sich nach dem

Umkrystallisiren aus Alkohol als identisch mit dem festen Körper erwies.[1])

Bismethylphenylazimethylen krystallisirt in gelben, anisotropen Prismen, welche in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Wasser unlöslich sind. Es schmilzt bei 121° und siedet über 360° völlig unzersetzt. Der Schmelzpunkt änderte sich durch viermaliges Destilliren nicht. Durch Kochen mit Säuren zerfällt es leicht wieder unter Wasseraufnahme in Acetophenon und Hydrazinsalz.

1. 0,1530 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4545 Grm. CO_2 und 0,170 Grm. H_2O; entsprechend 0,1239 Grm. C und 0,0177 Grm. H.

0,1270 Grm. gaben bei 14° und 742 Mm. 13,5 Ccm. N, entsprechend 0,015509 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1430 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4250 Grm. CO_2 und 0,0868 Grm. H_2O; entsprechend 0,1159 Grm. C und 0,009644 Grm. H.

0,1430 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 742 Mm. 15 Ccm. N, entsprechend 0,0171895 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{16}	192	81,35	81,01	81,04 %
H_{16}	16	6,78	7,05	6,74 „
N_2	28	11,87	12,21	12,02 „
M	236	100,00	100,27	99,80 %.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone.[2])

In den Diketonen werden durch Einwirkung von Hydrazinhydrat die Ketosauerstoffatome successive durch die Hydrazigruppe $(N_2H_2)''$ ersetzt.[3]) Untersucht wurden Benzil und Diacetyl, welch' letzteres Hr. Prof. von Pechmann uns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

Kocht man 1 Mol. Hydrazinhydrat mit 1 Mol. Benzil in alkoholischer Lösung, so entsteht in berechneter Menge nach der Gleichung:

---

[1]) Vergl. die nachfolgende Abhandlung von Curtius und Pflug über unsymm. secund. Hydrazine. Das gelbe Oel ist der Körper

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:N-NH_2.$$

[2]) Ber. 22, 2161.

[3]) Die in dies. Journ. 39, 131 ausgesprochene Ansicht über die Einwirkung von Diamid auf Ketone hat sich nur in einem Falle (siehe Diacetyl und Hydrazinhydrat) bestätigt.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2, H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5C(N_2H_2) \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + 2H_2O,$$

Benzoylphenylhydrazimethylen,

ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5C\begin{matrix}NH\\|\\NH\\|\\C_6H_5CO\end{matrix}$, welcher als Hydrazimethylen[1]) $CH_2\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}$ zu bezeichnen ist, in welchem die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch Benzoyl und Phenyl ersetzt sind. Diese Reaction vollzieht sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kocht man dagegen Benzil mehrere Tage in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Hydrazinhydrat, oder erwärmt man die Mischung im geschlossenen Rohre einige Stunden auf Wasserbadtemperatur, so wird auch die zweite Ketogruppe durch die Gruppe (N_2H_2) ersetzt. Es entsteht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C=N_2H_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + N_2H_4, H_2O = \begin{matrix} C_6H_5C(N_2H_2) \\ | \\ C_6H_5C(N_2H_2) \end{matrix} + 2H_2O$$

Diphenylbishydrazimethylen.

Diphenylbishydrazimethylen: $\begin{matrix}C_6H_5-C\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\\|\\C_6H_5-C\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\end{matrix}$.

Denselben Körper erhält man, wenn man das schon fertige Benzoylphenylhydrazimethylen mit wenig Alkohol und 1 Mol. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohre einige Zeit lang im Wasserbade erhitzt.

Auf Diacetyl wirkt dagegen Hydrazinhydrat schon in der Kälte sehr heftig ein. Durch Zusatz von 2 Mol. der Base gewinnt man in berechneter Menge das prächtig krystallisirende Dimethylbishydrazimethylen $\begin{matrix}CH_3C(N_2H_2)\\|\\CH_3C(N_2H_2)\end{matrix}$.

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ | \\ CH_3CO \end{matrix} + 2N_2H_4, H_2O = \begin{matrix} CH_3C=(N_2H_2) \\ | \\ CH_3C=(N_2H_2) \end{matrix} + 4H_2O.$$

[1]) Dies. Journ. **44**, 96.

Acetylmethylhydrazimethylen $\begin{array}{l} CH_3CO \\ \quad | \\ CH_3C(N_2H_2) \end{array}$ ist bisher nicht isolirt worden.[1])

Für derartige Condensationsprodukte zwischen Hydrazin und Ketonen, z. B. für dasjenige, welches sich aus äquimolekularen Mengen von Diamid und Benzil bildet, sind a priori folgende zwei Constitutionsformeln möglich:

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}N\,.\,NH_2 \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5CO \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l} C_6H_5C\begin{array}{l} \diagup NH \\ \quad | \\ \diagdown NH \end{array} \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5CO \end{array}.$$

Wären diese Körper unsym. Hydrazine im Sinne der Formel I, so würden dieselben nach Analogie der später zu beschreibenden, wirklich also constituirten Körper[2]) basischer Natur sein. Sie verhalten sich aber vielmehr wie schwache Säuren. So giebt Benzoylphenylhydrazimethylen auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak noch ein gelbes Silbersalz. Es besitzt ferner 2 Wasserstoffatome, welche durch Acetyle vertreten werden können.

Diese Hydrazimethylenverbindungen condensiren sich weiter nicht mehr in wässriger Lösung mit Aldehyden, eine Reaction, welche bei allen Hydrazinen, welche die Gruppe $(N{-}NH_2)''$ oder $(NHNH_2)'$ enthalten, niemals ausbleibt. Sie bilden durch Oxydation nicht Tetrazokörper[3]), sondern die Hydrazigruppe $(NH{-}NH)''$ geht in die Azogruppe $(N{=}N)''$ über.[4]) Sie destilliren nicht unzersetzt wie die prim. und unsymm. secund. Hydrazine[3]), sondern gehen unter Stickstoffverlust in die betreffenden Kohlenwasserstoffe über. Durch verdünnte Säuren und durch Alkalien werden diese Körper nur verhältnissmässig schwierig angegriffen. Durch Kochen mit Wasser werden sie nicht verändert.

Wir haben vor allem das interessante Verhalten dieser Hydrazimethylenderivate gegen Quecksilberoxyd und beim Destilliren für sich in den Kreis unserer Untersuchung gezogen.

---

[1]) Vergl. den experimentellen Theil dieses Abschnittes.

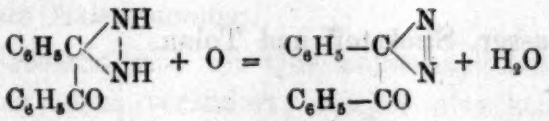
[2]) Vergl. die nachfolgenden Abhandlungen von Curtius und Rauterberg und Curtius und Pflug.

[3]) Daselbst.

[4]) Ber. 22, 2161.

Verhalten der Hydrazimethylenderivate gegen Quecksilberoxyd.

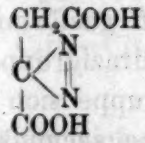
Schüttelt man Benzoylphenylhydrazimethylen in einer Benzollösung in der Kälte mit Quecksilberoxyd, so treten die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe $(N_2H_2)''$ mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxyds als Wasser aus; es entsteht nach der Gleichung:



Benzoylphenylazomethylen, welches sich ganz wie die analog constituirte Azomethylencarbonsäure (Diazoessigsäure) und die Methylazomethylendicarbonsäure (Diazobernsteinsäure) verhält.[1])

Azomethylencarbonsäure (Diazoessigsäure).

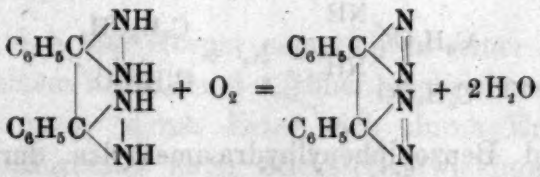
Azomethylenphenylbenzoyl.



Methylazomethylendicarbonsäure.

Diese Azoverbindung und ihre Umsetzungsprodukte werden in einer besonderen Abhandlung beschrieben werden.[2])

Diphenylbishydrazimethylen wird unter denselben Bedingungen ebenfalls sehr leicht durch Quecksilberoxyd oxydirt. Es sollte nach der Gleichung:



Diphenylbisazomethylen entstehen.

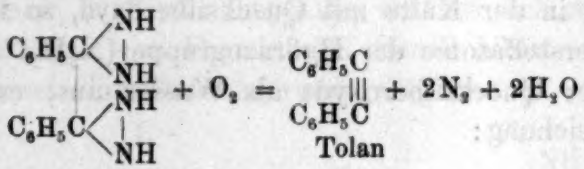
Dieser Körper zersetzt sich jedoch spontan in der kalten Benzollösung unter Stickstoffentwicklung. Die anfangs roth

---

[1]) Ber. 22, 2161.

[2]) Siehe Curtius u. Lang: „Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe".

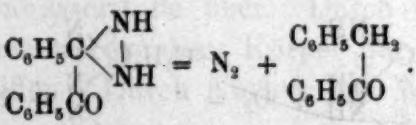
gewordene Lösung wird farblos, und liefert beim Verdunsten die berechnete Menge an Tolan. Diphenylbishydrazomethylen zerfällt demnach durch Einwirkung von Quecksilberoxyd nach der Gleichung:



glatt in Wasser, Stickstoff und Tolan.

Verhalten der Hydrazimethylenderivate beim Erhitzen für sich.

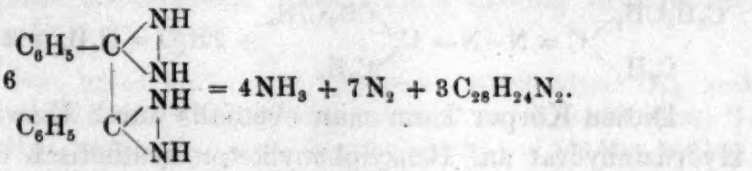
Die Hydrazimethylenverbindungen spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sehr leicht den Gesammtgehalt an Stickstoff gasförmig ab, während die beiden Wasserstoffatome der Hydrazigruppe mit dem Kohlenstoffatom, an welchem diese Gruppe sich befindet, verbunden werden. Nebenher verläuft eine secundäre Reaction, indem ein kleiner Theil des Stickstoffs mit Wasserstoff als Ammoniak abgespalten wird. Letztere Reaction tritt stärker auf, wenn man bei gewöhnlichem, nicht vermindertem Luftdruck arbeitet. Erhitzt man Benzoylphenylhydrazimethylen auf 150°, so schmilzt es, indem gleichzeitig eine regelmässige Stickstoffentwicklung beginnt, die sich durch weiteres Erhitzen lebhaft steigert; als Endprodukt erhält man Benzylphenylketon. (Desoxybenzoïn.)



Während Benzoylphenylhydrazimethylen durch Erhitzen im Sinne obiger Gleichung fast quantitativ zerfällt, zersetzt sich Diphenylbishydrazimethylen beim Destilliren im Vacuum gegen 230° unter reichlicher Ammoniak- und Stickstoffentwicklung. Nach Beendigung der Reaction krystallisirt neben Spuren eines nach Benzonitril riechenden Oeles beim Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol ein Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_2$ in feuriggelben, blitzenden Prismen

(Schmelzp. 161°) aus. Die Ausbeute an dieser Substanz beträgt mehr als 60%.

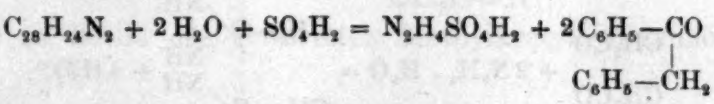
Diese Reaction verläuft vielleicht nach der Gleichung:



Das Produkt ist, wie aus folgenden Reactionen hervorgeht, eine ächte Aziverbindung.

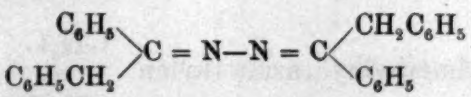
1. Die Substanz wird von Quecksilberoxyd beim Kochen in Benzollösung nicht verändert, enthält also keine oxydirbaren Wasserstoffatome mehr am Stickstoff.

2. Sie zerfällt durch Kochen mit Mineralsäuren glatt nach der Gleichung:

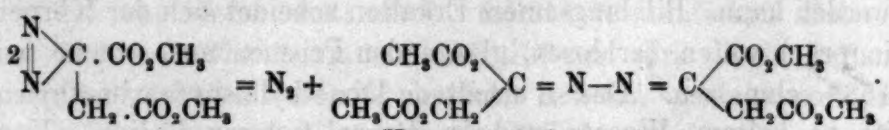


in Hydrazinsalz und Benzylphenylketon.

3. Sie zerfällt durch längeres Erhitzen für sich bis zur Siedetemperatur in Stickstoff und einen bei 258° schmelzenden weissen Körper, welcher nicht näher untersucht wurde. Auf Grund dieser Reactionen ist der Körper als Bisbenzylphenylazimethylen zu betrachten und ihm sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel:



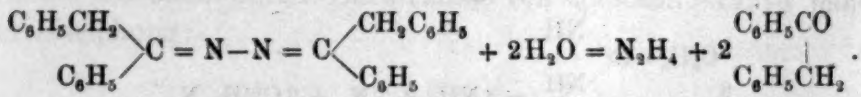
zuzuschreiben, d. h. der Körper entspricht in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten der früher beschriebenen unsymm. Azibernsteinsäure [1]), deren Ester sich durch Erhitzen aus Diazobernsteinsäureester unter Stickstoffentwicklung bildet.



Unsymm. Azibernsteinsäureester.

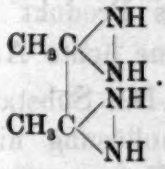
[1]) Dies. Journ. [2] 39, 134.

Der Zerfall der Verbindung durch Kochen mit Säuren in Benzylphenylketon und Hydrazinsalz erläutert fast mit Sicherheit die Constitution der Verbindung:

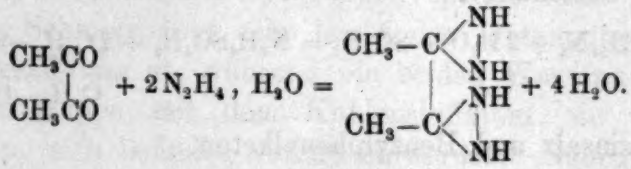


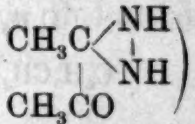
Diesen Körper kann man ebenfalls durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzylphenylketon synthetisch darstellen.

Dimethylbishydrazimethylen:



2 Mol. Hydrazinhydrat wirken auf Diacetyl unter Bildung von Dimethylbishydrazimethylen sehr lebhaft ein:



Zu 2 Grm. Diacetyl wurden allmählich 2,5 Grm. Hydrazinhydrat zugesetzt. Die Reaction geht unter heftigem Zischen und grosser Wärmeentwicklung vor sich, so dass sorgfältiges Kühlen angezeigt erscheint. Nach Zusatz der Hälfte des Hydrates scheidet sich ein gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel (wahrscheinlich die noch nicht isolirte Monohydrazimethylenverbindung Acetylmethylhydrazimethylen  aus.

Um die Reaction nach dem Eintragen der zweiten Hälfte des Hydrates zu beendigen, ist Erwärmen erforderlich, bis das Produkt zu einer festen, schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrt, die aus heissem Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann. Bei langsamem Erkalten scheidet sich der Körper in prachtvollen, farblosen, glänzenden Prismen aus, welche bei 158° schmelzen. Das so erhaltene Dimethylbishydrazimethylen ist in kaltem Wasser und in Benzol schwer löslich. Von heissem Alkohol werden sehr beträchtliche Mengen aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Sie ergiebt

auf Zusatz von Silbernitrat ein gelblich gefärbtes Silbersalz, welches sehr schnell reducirt wird. Von Säuren wird der Körper schon in der Kälte zerlegt, gegen Alkalien ist er ebenfalls recht unbeständig. Fehling's Lösung wird in der Kälte reducirt.

0,175 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2730 Grm. CO_2 und 0,1393 Grm. H_2O; entsprechend 0,074454 Grm. C und 0,015477 Grm. H.

0,1231 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 743 Mm. 56 Ccm. N; entsprechend 0,061023 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_4H_{10}N_4$:		Gefunden:
C_4	48	42,11 C	42,49 % C
H_{10}	10	8,77 H	8,83 „ H
N_4	56	49,12 N	49,57 „ N
M	114	100,00	100,89 % .

Dimethylaziäthan: $\begin{array}{l} CH_3C{=}N \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ CH_3C{=}N \end{array}$. Dieser Körper wurde an Stelle des erwarteten Methylacetylhydrazimethylens $\begin{array}{l} CH_3C\begin{cases} NH \\ NH \end{cases} \\ \quad\;\; | \\ CH_3CO \end{array}$ durch äquimolekulare Einwirkung von Diacetyl auf Hydrazinhydrat erhalten. Die Constitution dieses Körpers entspricht, da diese sauerstofffreie Verbindung durch Kochen mit Säuren wieder in die Componenten zerfällt, sehr wahrscheinlich der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C{=}N \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ CH_3 . C{=}N \end{array}.$$

Es ist dies der einzige bisher beobachtete Fall, in welchem 1 Mol. Diamid sich mit 2 Ketogruppen in einem Mol. Diketon condensirt, eine Erscheinung, welcher man auf Grund der postulirten Gleichwerthigkeit der beiden Amide des Diamids a priori wohl oftmals zu begegnen hätte erwarten müssen.[1]) Die Verbindung besteht nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol aus einem mattgelben, mikrokrystallinischen Pulver, welches über 270° schmilzt. Der Körper wird durch Reiben eminent elektrisch. In siedendem Alkohol und Benzol ist er sehr schwer, in Wasser fast unlöslich.

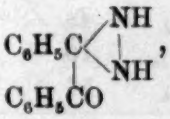
---

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 131.

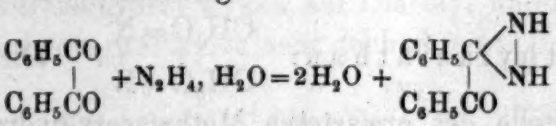
1. 0,0655 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1403 Grm. CO_2 und 0,0471 Grm. H_2O; entsprechend 0,03825 Grm. C und 0,05233 Grm. H.

2. 0,1257 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36,6 Ccm. N bei 10° und 733 Mm., entsprechend 0,04225 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_4H_6N_2$:		Gefunden:
C_4	48	58,55 C	58,30 % C
H_6	6	7,30 H	7,99 „ H
N_2	28	34,15 N	33,60 „ N
M	82	100,00	99,89 %.

Benzoylphenylhydrazimethylen:  ,

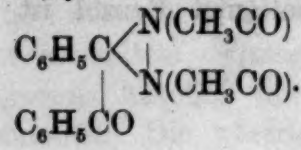
entsteht nach der Gleichung:



aus äquimolekularen Mengen von Hydrazinhydrat und Benzil langsam schon in der Kälte.

20 Grm. Benzil wurden in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, zu der Lösung 6 Grm. (1 Mol.) Hydrazinhydrat hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Schon nach kurzer Zeit wird die anfangs gelbe Flüssigkeit vollkommen farblos. Nach dem Erkalten, Absaugen und Waschen mit Alkohol wurde fast die berechnete Menge (20 Grm.) in weissen Krystallschuppen gewonnen. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man nur noch wenig von der Substanz in Gestalt eines etwas gelb gefärbten Krystallpulvers.

Benzoylphenylhydrazimethylen ist in Wasser schwer, in kaltem Alkohol ziemlich, in heissem leicht löslich. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht ein gelbes, sehr empfindliches Salz. Der Körper schmilzt bei 151° unter Stickstoffentwicklung. Durch Kochen mit Säuren wird er wieder in Hydrazinsalz und Benzil zerlegt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht die später zu beschreibende Verbindung

 .

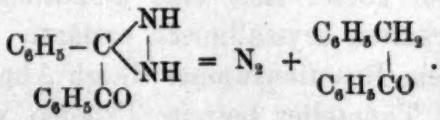
0,1720 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4710 Grm. CO_2 und 0,0840 Grm. H_2O; entsprechend 0,12845 Grm. C und 0,00933 Grm. H.

0,1505 Grm. gaben, mit Natronkalk erhitzt, soviel NH_3, dass 13,1 Ccm. $^1/_{10}$ normaler SO_4H_2 gesättigt wurden; entsprechend 0,01834 Grm. N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C_{14}	168	75,00 C	74,68 % C
H_{12}	12	5,35 H	5,42 „ H
N_2	28	12,50 N	12,18 „ N
O	16	7,15 O	7,72 „ O
M	224	100,00	100,00 %.

Derivate des Benzoylphenylhydrazimethylens.

Benzoylphenylhydrazimethylen zerfällt beim Destilliren ziemlich glatt in Stickstoff und Phenylbenzylketon (Desoxybenzoïn):



5 Grm. Substanz wurden unter stark vermindertem Druck zuerst am Rückflusskühler gekocht und dann überdestillirt. Beim Schmelzen des Körpers beginnt bereits eine lebhafte Gasentwicklung, welche durch stärkeres Erhitzen bald zu Ende geführt werden kann. Es destillirt bei etwa 30 Mm. Druck eine klare Flüssigkeit über, welche bei 220° constant siedet und durch Abkühlen sofort zu einer weissen, strahlig krystallinen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man den Körper in grossen weissen Blättern. Im Fractionskölbchen bleiben noch geringe Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs zurück, welcher nicht näher untersucht wurde. Die Ausbeute an reinem Destillat betrug nahezu 60%. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt (55°) und Siedepunkt (315°) des Benzylphenylketons (Desoxybenzoins).

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

1. 0,1230 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3835 Grm. CO_2 und 0,0690 Grm. H_2O; entsprechend 0,10459 Grm. C und 0,00766 Grm. H.

2. 0,1010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3160 Grm. CO_2 und 0,0602 Grm. H_2O; entsprechend 0,086181 Grm. C und 0,006888 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}O$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{14}	168	85,72	85,04	85,32 %
H_{12}	12	6,12	6,23	6,61 „
O	16	8,16	8,73	8,07 „
M	196	100,00	100,00	100,00 %.

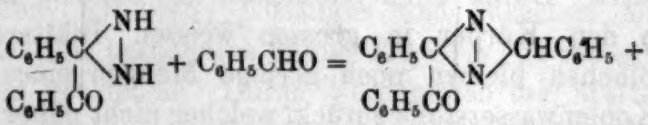
Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylphenylhydrazimethylen.

Phenylbenzoylhydrazimethylen lässt sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt condensiren. Die Reaction zwischen dem Wasserstoff der Hydrazigruppe und dem Aldehydsauerstoffatom tritt jedoch nicht, wie bei Körpern, welche die Gruppe $(=NNH_2)''$ oder $(=NHNH_2)'$ enthalten, beim Schütteln mit Wasser ein, sondern vollzieht sich nur, wenn man die Componenten direct auf dem Wasserbade erhitzt.[1])

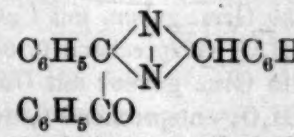
20 Grm. Phenylbenzoylhydrazimethylen wurden mit 10 Grm. Benzaldehyd durch Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt; es entsteht nach kurzer Zeit eine gelbbraune, zähe Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das von dem Reactionswasser durch Abpressen und Zerreiben auf dem Thonteller befreite Produkt wird aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Man erhält es daraus in grossen, kugeligen Krystallaggregaten. Aus siedendem Alkohol scheidet es sich als gelbes Krystallmehl, oder bei langsamem Erkalten der Lösung in kleinen, glänzenden, hochgelben Prismen aus.

Der Körper ist, wie die Analyse beweist, durch Condensation gleicher Moleküle Bittermandelöl und Phenylbenzoylhydrazimethylen entstanden.



Man kann denselben als ein Benzoylbenzalazin auffassen, in welchem die Stickstoffatome beiderseits mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Derselbe soll als Benzoylisobenzalazin bezeichnet werden.

Benzoylisobenzalazin  schmilzt bei 150°, ist in Wasser nicht, in heissem Alkohol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Der Körper siedet unter 80 Mm. Druck gegen 300° völlig unzersetzt.

---

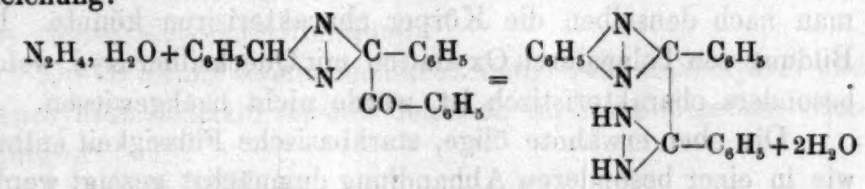
[1]) Vergl. S. 192 die Abhandlung von Curtius u. Rauterberg.

0,1505 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 746 Mm. 11,8 Ccm. N; entsprechend 0,013808 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

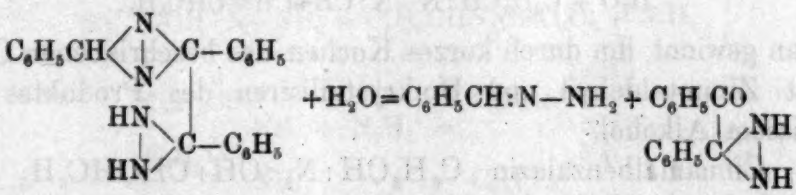
	Berechnet auf $C_{21}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
N_2	28	8,97 N	9,16 % N.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylisobenzalazin.

Wir haben versucht, die noch übrige Ketogruppe dieser Verbindung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat ebenfalls durch die Hydrazigruppe $\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}$ zu substituiren. Die Reaction verläuft in der That in der erwarteten Weise im Sinne der Gleichung:

I)


Gleichzeitig wird aber durch die verseifende Wirkung des gebildeten Wassers das bisher noch unbekannte Benzalhydrazin $C_6H_5CH:N—NH_2$ abgespalten, während Benzoylphenylhydrazimethylen regenerirt wird.

II)


10 Grm. Benzoylisobenzalazin wurden mit 2 Grm. Hydrazinhydrat (ca. 1 Mol.) unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol in geschlossenem Rohr 4—5 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohre kein Druck vorhanden.

Der Inhalt bestand aus einer in weissen Nadeln krystallisirten Masse, und einer klaren öligen Flüssigkeit, welche einen scharfen, an heisse Seifenlauge erinnernden Geruch zeigte.

Das feste Produkt (7 Grm. Schmelzp. 131°—139°) ergab bei der Analyse, ohne umkrystallisirt zu werden, 18,9 und 19,1 % N; dasselbe bestand aber aus einem Gemisch von 2 Körpern, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus

siedendem Benzol getrennt werden konnten. Dabei schied sich zuerst reines Benzoylphenylhydrazimethylen, Schmelzp. 144°, aus.

1. 0,1628 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 5° und 741 Mm. 17,2 Ccm. N; entsprechend 0,020511 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1642 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 5° und 745 Mm. 17,2 Ccm. N; entsprechend 0,02062 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O$:		Gefunden:	
			1.	2.
N	28	12,50 N	12,59	12,55 % N.

Aus dem benzolischen Filtrat schied sich in Nadeln eine zweite, stickstoffreiche Verbindung aus, welche nicht ganz rein erhalten wurde, sehr wahrscheinlich aber Diphenylbishydrazimethylen (Schmelzp. 147°) darstellt. Die Schmelzpunkte beider Hydraziverbindungen liegen zu nahe bei einander, als dass man nach denselben die Körper charakterisiren könnte. Die Bildung von Tolan durch Oxydation mit Quecksilberoxyd, welche besonders charakteristisch ist, wurde nicht nachgewiesen.

Die oben erwähnte ölige, starkbasische Flüssigkeit enthält, wie in einer besonderen Abhandlung demnächst gezeigt werden soll[1]), das secundäre Hydrazin $C_6H_5CH:NNH_2$. Wir haben dasselbe durch Ueberführung in das Cinnamalbenzalazin charakterisirt. Letzterer Körper entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHN-NH_2 + C_6H_5CH:CHCHO = H_2O + C_6H_5CH:N-N:CH-CH=CHC_6H_5.$$

Man gewinnt ihn durch kurzes Kochen des beschriebenen Oeles mit Zimmtaldehyd und Umkrystallisiren des Produktes aus heissem Alkohol.

Cinnamalbenzalazin $C_6H_5CH:N_2:CH-CH=CHC_6H_5$ krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 114° schmelzen.

0,1305 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 5° und 743 Mm. 13,5 Ccm. N; entsprechend 0,016145 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1850 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5540 Grm. CO_2 und 0,1019 Grm. H_2O; entsprechend 0,15109 Grm. C und 0,011322 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden:
C_{16}	192	82,05 C	81,67 % C
H_{14}	14	5,98 H	6,12 „ H
N_2	28	11,97 N	12,30 „ N
M	234	100,00	100,00 %.

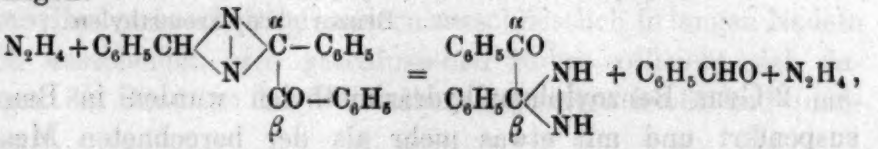
[1]) Vergl. die nachfolgende Abhandlung von Curtius und Pflug: „Ueber unsymm. sec. Hydrazine".

Da das secundäre Benzalhydrazin ein sehr unbeständiger Körper ist, indem es sich in Gegenwart von Wasser schon beim Stehen in der Kälte im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_5CH:N-NH_2 = C_6H_5CHN_2CHC_6H_5 + N_2H_4$$

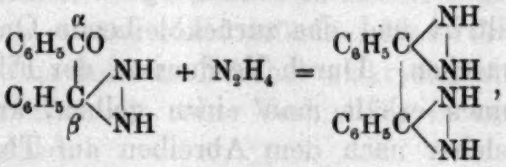
unter Hydrazinabspaltung in das beständige Benzalazin umwandelt, welchen Körper wir ebenfalls aus der Mutterlauge des Reactionsproduktes haben isoliren können (Schmelz. 93°; durch Kochen mit Schwefelsäure entstand das charakteristische schwer lösliche Hydrazinsulfat), so erklärt sich hierdurch auch, weshalb das Reactionsprodukt neben Benzoylphenylhydrazimethylen auch die Bishydraziverbindung enthält. Das durch Spaltung frei werdende Hydrazin wirkt auf die zunächst gebildete Hydraziverbindung ein und substituirt nun auch noch das zweite Ketosauerstoffatom.

Die Wirkung äquimolecularer Mengen Hydrazinhydrat und Benzoylisobenzalazin verläuft demnach im Sinne folgender Gleichungen:

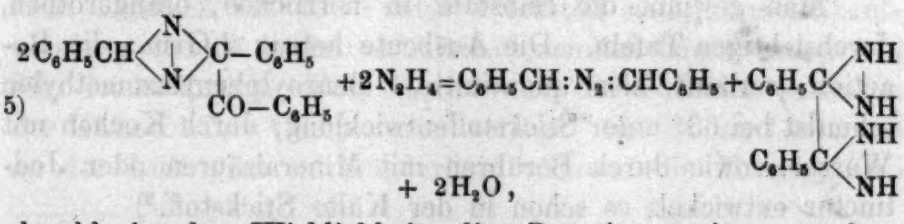
1) 

2) $$C_6H_5CHO + N_2H_4 = C_6H_5CH:N-NH_2 + H_2O,$$

3) $$2C_6H_5CH:N-NH_2 = C_6H_5CHN_2CHC_6H_5 + N_2H_4,$$

4) 

oder zusammengefasst nach der Gleichung:

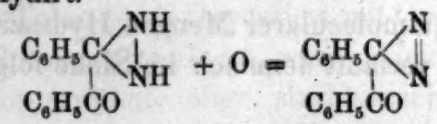
5) 

obwohl in der Wirklichkeit die Reaction, wie aus dem Beschriebenen hervorgeht, niemals vollständig im Sinne der Gleichung (5) sich vollzieht, auch dann nicht, wenn man die Componenten lange Zeit in alkoholischer Lösung kocht.

Bemerkenswerth scheint uns zu sein, dass die aus Benzoylisobenzalazin zunächst erhaltene Monohydraziverbindung die Stickstoffgruppe zweifellos an einem andern (mit β bezeichneten) Kohlenstoffatom enthält, als die Monohydraziverbindung, aus welcher durch Einwirkung von Benzaldehyd Benzoylisobenzalazin zunächst dargestellt wurde. Diese Beziehungen gehen aus der Gleichungen 1) und 4) deutlich hervor. Beide Hydraziverbindungen erwiesen sich als vollkommen identisch.

Oxydation von Benzoylphenylhydrazimethylen zu Benzoylphenylazomethylen.[1])

Benzoylphenylhydrazimethylen wird durch geeignete Oxydationsmittel nach folgender Gleichung zu Benzoylphenylazomethylen oxydirt.



Benzoylphenylazomethylen.

2 Grm. Benzoylphenylhydrazimethylen wurden in Benzol suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Quecksilberoxyd anhaltend geschüttelt.

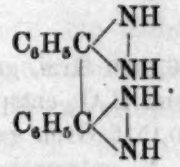
Nach $^1/_2$ stündiger Einwirkung ist die Reaction ohne Gasentwicklung beendet. Die tieforange gefärbte benzolische Lösung wird abfiltrirt und das zurückbleibende Quecksilber mit Benzol ausgewaschen. Durch Verdunsten der Filtrate mittelst eines Luftstromes erhält man einen gelben, krystallinischen Rückstand, welcher nach dem Abreiben auf Thon sofort aus absolutem Aether umkrystallisirt wird.

Man gewinnt die Substanz in herrlichen, orangerothen, durchsichtigen Tafeln. Die Ausbeute betrug 2 Grm.; die Reaction verläuft also quantitativ. Benzoylphenylazomethylen schmilzt bei 63° unter Stickstoffentwicklung; durch Kochen mit Wasser, sowie durch Berühren mit Mineralsäuren oder Jodtinctur entwickelt es schon in der Kälte Stickstoff.[2])

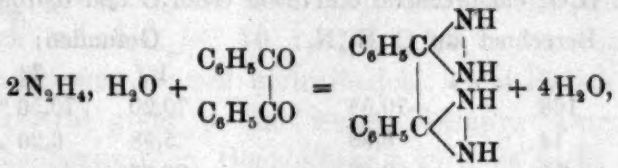
---

[1]) Ber. 22, 2161.

[2]) Vergl. die folgende Abhandlung von Curtius und Lang: Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe N_2.

Diphenylbishydrazimethylen 

Dieser Körper entsteht im Sinne der Gleichung:



wenn man Benzil längere Zeit mit 2 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung anhaltend kocht. Die Reaction ist aber nach mehreren Tagen noch keine ganz vollständige, indem zunächst nur die Monohydraziverbindung sich bildet. Man beobachtet ihre Beendigung daran, dass das Produkt beim Erkalten der Lösung nicht mehr in kleinen Schuppen (Benzoylphenylhydrazimethylen), sondern ausschliesslich in langen Nadeln sich ausscheidet. Im geschlossenen Rohre vollzieht sich dagegen die Reaction bei Wasserbadtemperatur leicht und quantitativ.

5 Grm. Benzil wurden mit 3 Grm. Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° 10 Stunden erhitzt. Der nach dem Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, etwas gelblich gefärbten Masse erstarrte Röhreninhalt wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, worauf sich nach dem Erkalten die reine Verbindung in langen, farblosen Nadeln ausschied.[1])

Diphenylbishydrazimethylen schmilzt bei 147°, zerfällt beim Erhitzen auf 190° unter Stickstoff und Ammoniakentwicklung und ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich. Von Säuren wird die Substanz schon in der Kälte in ihre Componenten zerlegt. Sie ist am Licht und an der Luft ganz unveränderlich, während die Monohydrazi-

[1]) Durch tagelanges Kochen haben wir auch ein goldgelb gefärbtes Präparat erhalten, dessen Farbe durch Umkrystallisiren sich nicht änderte. Dasselbe besitzt Krystallgestalt, Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der hier beschriebenen farblosen Verbindung.

verbindung sich am Lichte vorübergehend schwach gelblich färbt.

1. 0,1550 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3990 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O; entsprechend 0,1088181 Grm. C und 0,00927 Grm. H.

0,1512 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 742 Mm. und 21° 32,4 Ccm. N; entsprechend 0,036899 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

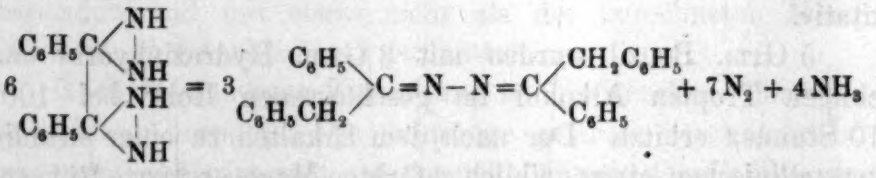
2. 0,1672 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4326 Grm. CO_2 und 0,0947 Grm. H_2O; entsprechend 0,1178909 Grm. C und 0,01052 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{14}H_{14}N_4$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{14}	168	70,58	70,20	70,50 %
H_{14}	14	5,98	5,98	6,29 „
N_4	56	23,53	23,87	—
M	238	100,00	100,05	

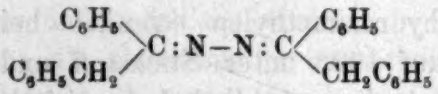
Die Substanz giebt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein farbloses, schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 238°.

Verhalten des Diphenylbishydrazimethylens beim Erhitzen für sich.

Diphenylbishydrazimethylen zerfällt durch Erhitzen auf 200° nach der Gleichung:



in Stickstoff, Ammoniak und eine Substanz, welche durch Kochen mit Säuren glatt in Hydrazinsalz und Benzylphenylketon zerfällt, und daher als unsymmetrisches Dibenzylazin



aufzufassen ist.

5 Grm. Diphenylbishydrazimethylen wurden in einem Fractionskölbchen unter stark vermindertem Druck im Oelbade erhitzt. Die Gasentwicklung begann bei 190°, und wurde durch 12stündiges Erhitzen auf 200° beendet. Es hinterbleibt ein dickes, grün gefärbtes Oel, aus welchem sich auf Zusatz von Alkohol Dibenzylazin als gelbes, schwer lösliches Pulver in reichlichen Mengen abscheidet. Letzteres wurde abfiltrirt, mit

Alkohol ausgewaschen und aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Substanz in gelben, glänzenden Nadeln aus. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich beim Verdunsten noch eine ziemliche Menge derselben Verbindung aus. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Unsymmetrisches Dibenzylazin (= Bisphenylbenzylazimethylen) schmilzt bei 161°—162°, ist in heissem Alkohol schwer, in heissem Wasser nicht löslich, leicht löslich in Benzol. Mit Silbernitrat giebt es eine weisse Fällung. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzollösung wird es nicht verändert.

0,1548 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4936 Grm. CO_2 und 0,0885 Grm. H_2O; entsprechend 0,134618 Grm. C und 0,009833 Grm. H.

0,1185 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 741 Mm. 8 Ccm. N; entsprechend 0,0086936 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{28}H_{24}N_2$:		Gefunden:
C_{28}	336	86,60	86,96 %
H_{24}	24	6,19	6,34 „
N_2	28	7,21	7,33 „
M	388	100,00	100,63 %.

Dibenzylazin zerfällt beim Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme in Phenylbenzylketon und Hydrazinsalz nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C:N-N:C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix} + SO_4H_2 + H_2O =$$

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} + SO_4H_2, N_2H_4.$$

Durch diese Reaction ist die Constitution des Körpers bestimmt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure destillirte Phenylbenzylketon mit den Wasserdämpfen über, welches aus dem Destillat mit Aether extrahirt wurde und nach dem Verdunsten des Aethers in weissen Blättern sich ausschied, die bei 55° schmolzen bei 315° siedeten, stickstofffrei waren und die Zusammensetzung des Benzylphenylketons zeigten.

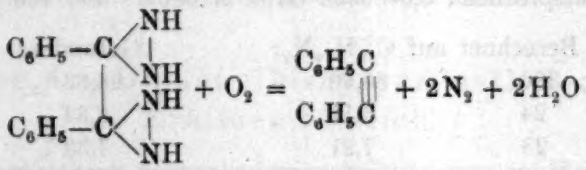
0,1070 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3347 Grm. CO_2 und 0,0585 Grm. H_2O; entsprechend 0,0912818 Grm. C und 0,00650 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}O$:		Gefunden:
C_{14}	168	85,72	85,31 %
H_{12}	12	6,12	6,14 „
O	16	8,16	8,55 „
M	196	100,00	100,00 %.

Aus dem schwefelsauren Rückstande krystallisirte das schwer lösliche Diammoniumsulfat $SO_4H_2N_2H_4$ (Schmelzp. 254°), welches durch Schütteln in wässriger Lösung mit Benzaldehyd das charakteristische Benzalazin (Schmelzp. 93°) ergab.

Verhalten von Diphenylbishydrazimethylen gegen Quecksilberoxyd.

Diphenylbishydrazimethylen zerfällt beim Oxydiren mit Quecksilberoxyd in Benzollösung nach der Gleichung:



$$C_6H_5-C(NH-NH)-C(NH-NH)-C_6H_5 + O_2 = C_6H_5C\equiv CC_6H_5 + 2N_2 + 2H_2O$$

glatt in Stickstoff, Wasser und Tolan.

Behandelt man in Benzol suspendirtes Diphenylbishydrazimethylen mit Quecksilberoxyd, so färbt sich die Lösung sofort roth, entwickelt schon in der Kälte lebhaft Gas und wird nach kurzer Zeit vollständig farblos. Nach dem Verdunsten des Benzols im Luftstrom hinterbleibt ein farbloser Rückstand, welcher aus Alkohol in langen, farblosen Spiessen krystallisirte. Schmelzp. 60°. In Uebereinstimmung mit diesen Eigenschaften ergab die Analyse unzweifelhaft, dass dieser Körper Tolan ist. Ausser demselben wurden neben Wasser und Stickstoff bei dieser Reaction keine anderen Produkte erhalten.

0,1769 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6129 Grm. CO_2 und 0,0912 Grm. H_2O; entsprechend 0,167154 Grm. C und 0,010166 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{14}H_{10}$:		Gefunden:
C_{14}	168	94,38	93,95 %
H_{10}	10	5,62	5,74 „
M	178	100,00	99,69 %.

Erlangen, im Juli 1889; revidirt und ergänzt, Kiel, im Juni 1891.

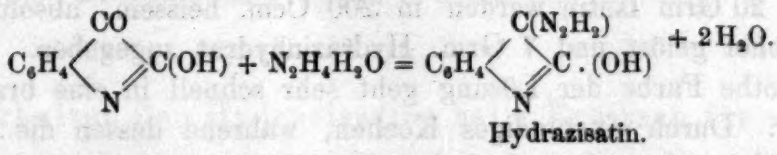
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin und auf Phenole;

von

Th. Curtius und K. Thun.

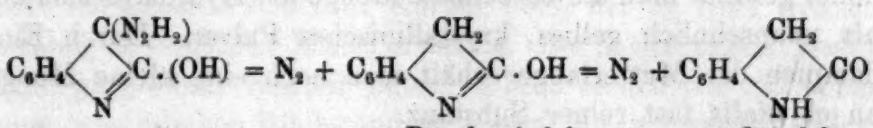
Isatin verhält sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat den Orthodiketonen analog.[1]) Der Sauerstoff der Ketogruppe wird durch die Gruppe (N_2H_2) schon in der Kälte in alkoholischer Lösung glatt ersetzt.

Der Process verläuft nach der Gleichung:



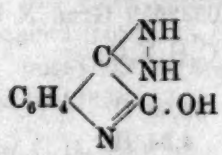
Hydrazisatin.

Die Substanz soll als „Hydrazisatin" bezeichnet werden. Da der Körper beim Schmelzen fast glatt im Sinne der Gleichung:



Pseudooxindol Oxindol

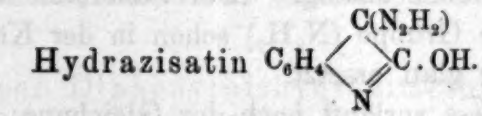
in Oxindol und Stickstoff zerfällt, eine Reaction, welche dem Zerfall des Benzoylphenylhydrazimethylens in Stickstoff und Desoxybenzoin analog ist[1]), während Hydrazine, welche die Gruppe ($N—NH_2$) enthalten, eine ähnliche Spaltung beim Erhitzen bis jetzt niemals zeigten, so ist im Hydrazisatin das Sauerstoffatom der Ketogruppe sehr wahrscheinlich durch die Gruppe (NHNH) „ersetzt", entsprechend der Formel:



Die Ausbeute an Oxindol beträgt bei dieser Zersetzung des Hydrazisatins mehr als 60 %. Neben Stickstoff entweicht beim Destilliren von Hydrazisatin, besonders reichlich unter

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung. Vergl. auch Ber. 22, 2161 ff.

gewöhnlichem Druck, auch Ammoniak. Durch Oxydation des Hydrazisatins mit Quecksilberoxyd erhält man eine Azoverbindung, welche beim Erhitzen sehr lebhaft verpufft und auf Zusatz von Säuren unter Stickstoffentwicklung aufbraust, im Uebrigen aber viel beständiger ist, als ähnliche Azokörper, z. B. Benzoylphenylazomethylen. Wir haben diese Azoverbindung zunächst noch nicht näher untersucht.

Hydrazisatin 

20 Grm Isatin werden in 200 Ccm. heissem, absolutem Alkohol gelöst und 7 Grm. Hydrazinhydrat zugegeben. Die tiefrothe Farbe der Lösung geht sehr schnell in eine braune über. Durch einstündiges Kochen, während dessen die Abscheidung des schwer löslichen Produktes bereits beginnt, ist die Operation beendet.

Nach dem Erkalten, Absaugen und Auswaschen mit Alkohol gewinnt man die berechnete Menge der Hydraziverbindung als unansehnlich gelbes, krystallinisches Pulver. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch eine kleine Menge an ebenfalls fast reiner Substanz.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurden fast 20 Grm. reines Hydrazisatin gewonnen.

1. 0,1529 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3345 Grm. CO_2 und 0,0650 Grm. H_2O; entsprechend 0,09123 Grm. C und 0,0072222 Grm. H.

0,1120 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 17° und 738 Mm. 26,2 Ccm. N; entsprechend 0,02951168 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1260 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2758 Grm. CO_2 und 0,0537 Grm. H_2O; entsprechend 0,015218 Grm. C und 0,005966 Grm. H.

0,1275 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 738 Mm. 29 Ccm. N; entsprechend 0,0332659 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_8H_7N_3O$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_8	96	59,63 C	59,14	59,69 % C
H_7	7	4,34 H	4,72	4,73 „ H
N_3	42	26,08 N	26,34	26,09 „ N
O	16	9,95 O	9,80	9,49 „ O
M	161	100,00	100,00	100,00 %.

Hydrazisatin krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben Nadeln, welche bei 219° unter Gasentwicklung schmelzen.

Aus siedendem Alkohol gewinnt man es in matt strohgelben Täfelchen. In siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist es sehr schwer löslich. Hydrazisatin verhält sich wie eine Säure und wie eine Base. Es löst sich in Essigsäure und Mineralsäuren, wie in Alkalien und in Ammoniak auf. Auf Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung entsteht ein rothes, schwer lösliches Salz, welches schnell nachdunkelt. Die wässrige Lösung des Körpers reducirt beim Kochen neutrale Silberlösung unter Spiegelbildung sehr allmählich. Nach dem Lösen in Natronlauge giebt Fehling's Lösung eine gelbe Fällung. Durch Kochen mit Mineralsäuren zerfällt Hydrazisatin unter Wasseraufnahme wieder in seine Componenten.

Verhalten des Hydrazisatins beim Erhitzen für sich.

5 Grm. Hydrazisatin wurden unter vermindertem Druck geschmolzen. Sofort begann lebhafte Stickstoffentwicklung. Durch weiteres Erhitzen auf 255° unter 90 Mm. Druck destillirte ein constant siedender Körper über, der zu einer weissen, strahlig krystallinen Masse erstarrte. Bei nochmaligem Destilliren ging dieser Körper unter 73 Mm. Druck bei 227° über, ohne wesentlichen Rückstand zu lassen; hierbei wurden 3 Grm. reiner Substanz erhalten. Letztere zeigte alle Eigenschaften des Oxindols. Sie schmilzt bei 120°, besitzt einen schwachen, unangenehm fäcalartigen Geruch und ist in heissem Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung der Substanz gab mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Ammoniakalische Silberlösung wurde durch Kochen reducirt. Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung des Oxindols.

0,1212 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3196 Grm. CO_2 und 0,0612 Grm. H_2O; entsprechend 0,0872545 Grm. C und 0,00680 Grm. H.

0,1140 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 744 Mm. und 26° 11,3 Ccm. N; entsprechend 0,0122661 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf C_8H_7NO:		Gefunden:
C_8	96	72,18 C	71,98 % C
H_7	7	5,26 H	5,61 „ H
N	14	10,52 N	10,75 „ N
O	16	12,04 O	11,66 „ O
M	133	100,00	100,00 %.

Ein Theil des erhaltenen Oxindols wurde durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 100° in Acetyloxindol übergeführt. Letzteres zeigte beim Erhitzen genau das von Baeyer und Suida[1]) angegebene Verhalten; es sinterte bei 116° zusammen und schmolz bei 126°. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser, schied es sich in langen Nadeln aus, welche nunmehr ohne vorhergehende Veränderung den scharfen Schmelzp. 126° zeigten.

Verhalten des Hydrazisatins gegen Quecksilberoxyd.

Die Oxydation des Hydrazisatins durch Quecksilberoxyd in Benzollösung gelingt bedeutend schwieriger als diejenige des Benzoylphenylhydrazimethylens. Da der entstehende Azokörper sehr beständiger Natur ist, kann man die Reaction durch Kochen beschleunigen. Durch Eindampfen des benzolischen Filtrats erhält man den Azokörper als schwer lösliches, braunrothes, durch Erhitzen lebhaft verpuffendes Pulver. Ueber diese Substanz wird an anderer Stelle berichtet werden.

Hydrazinhydrat und Phenole.

Wir haben einige Versuche über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenol und Hydrochinon angestellt, um zu erfahren, ob die Hydroxyle dieser Substanzen mit dem Wasserstoff des Diamids in Reaction treten. Aus äquimolecularen Mengen von Phenol oder Hydrochinon und Hydrazinhydrat bilden sich aber, auch durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130°, nur Diammoniumsalze dieser Körper,

$C_6H_5(OH)N_2H_4$ und $C_6H_4\begin{matrix}(OH)\,(1)\\(OH)\,(4)\end{matrix}N_2H_4$,

Phenoldiammonium Hydrochinondiammonium,

welche auf Zusatz von Wasser schon in der Kälte wieder in ihre Componenten zerfallen.

Phenoldiammonium, $C_6H_5(OH)N_2H_4$.

Uebergiesst man trockenes Phenol mit Hydrazinhydrat, so bildet sich ein weisser Körper, welcher bei 55°—57° schmilzt,

[1]) Ber. 12, 1327.

jedoch schon beim Trocknen im Exsiccator wieder zerfällt. Wir haben denselben nicht analysiren können.

Hydrochinondiammonium $C_6H_4\begin{matrix}(OH)\ (1)\\(OH)\ (4)\end{matrix}N_2H_4$.

Hydrazinhydrat wirkt auf Chinon mit explosionsartiger Heftigkeit unter theilweiser Zersetzung der Base ein. Es entsteht Hydrochinon, welches sich mit weiteren Mengen Hydrat zu Hydrochinondiammonium verbindet. Man lässt das Hydrat daher besser auf schon fertiges Hydrochinon einwirken.

3,5 Grm. Hydrochinon wurden in Aether gelöst und 3 Grm. Hydrazinhydrat langsam zugesetzt. Jeder Tropfen ruft sofort die Bildung des Salzes hervor, welches in weissen Blättchen niederfällt. Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten scheidet sich Hydrochinondiammonium in derben, weissen Krystallen aus, welche bei 154° unter lebhafter Gasentwicklung wie alle Diammoniumsalze schmelzen. Die Ausbeute betrug 6 Grm.

Hydrochinondiammonium ist unbeständig, riecht sehr bald nach Diamid und Ammoniak und schwärzte sich, nachdem es einige Monate aufbewahrt worden war. Im Wasser ist es leicht löslich und zeigt alle Eigenschaften eines Diammoniumsalzes. Fehling's Lösung wird in der Kälte reducirt; durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd wird Benzalazin abgespalten.

0,1790 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3339 Grm. CO_2 und 0,1152 Grm. H_2O; entsprechend 0,091063 Grm. C und 0,01280 Grm. H.

0,3580 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 742 Mm 63,4 Ccm. N; entsprechend 0,0704247 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_6H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
C_6	72	50,70 C	50,87 % C
H_{10}	10	7,04 H	7,15 „ H
N_2	28	19,72 N	19,67 „ N
O_2	32	22,54 O	22,31 „ O
M	142	100,00	100,00 %.

Abgeschlossen Erlangen, im Juli 1889; revidirt und ergänzt, Kiel, im Juni 1891.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

10. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzophenon;

von

Th. Curtius und F. Rauterberg.

Curtius und Thun[1]) machten die Beobachtung, dass die gewöhnlichen Monoketone von Hydrazinhydrat um so schwerer angegriffen werden, je complicirter die Alkyle zusammengesetzt sind, mit welchen die Ketogruppe verbunden ist. Während Aceton sich unter starker Erwärmung mit Hydrazinhydrat condensirt, tritt Acetophenon erst durch anhaltendes Erhitzen mit der Base in Reaction. Die Körper, welche entstehen, sind Tetra-Substitutionsprodukte des Azimethylens von der allgemeinen Formel:

$$R_2 : C = N—N = C : R_2.$$

Wir haben Hydrazinhydrat auf Benzophenon einwirken lassen und gefunden, dass beide Substanzen erst im geschlossenen Rohr bei 130°—150° reagiren. Merkwürdigerweise bildet sich hier aber nicht ein Azin von obiger Zusammensetzung, sondern durch Zusammentritt äquimolecularer Mengen beider Componenten das secundäre Diphenylmethylenhydrazin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C : N—NH_2.$$

Dieser Körper ist der erste Repräsentant einer Klasse von Hydrazinderivaten, welche mit schon bekannten secundären unsymmetrischen Hydrazinen der fetten und aromatischen Reihe sich direct vergleichen lässt, nur dass in unserem Falle eine Amidogruppe des Hydrazins mit einem einzigen fetten Kohlenstoffatom verbunden ist.

Diphenylmethylenhydrazin ist eine echte Base, unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Sie condensirt sich mit der grössten Leichtigkeit schon beim Schütteln in wässriger Lösung mit Aldehyden und geht bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in eine Tetrazoverbindung über. Andererseits zeichnet sich dieses Hydrazinderivat dadurch aus, dass sowohl beim

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 161 ff.

anhaltenden Erhitzen für sich, als auch durch den Eingriff verschiedenartiger Reagentien, wie z. B. durch Kochen mit Jodtinctur, stets 2 Mol. des Körpers unter Abspaltung resp. Zerstörung von 1 Mol. Diamid zu demselben Bisdiphenylazimethylen zusammentreten, welches man synthetisch durch Einwirkung von Benzophenon auf die Base herstellen kann. Die nachfolgenden Gleichungen mögen solche Processe illustriren:

$$2(C_6H_5)_2=C:N-NH_2 = (C_6H_5)_2=C=N-N=(C_6H_5)_2 + N_2H_4,$$

$$2(C_6H_5)_2=C:N-NH_2 + 2J_2 = (C_6H_5)_2:C:N-N:C:(C_6H_5)_2 + N_2 + 4HJ.$$

Bisdiphenylazimethylen.

Wir haben anfangs geglaubt, dass die Ketogruppe des Benzophenons in dem vorliegenden Körper durch die Hydrazigruppe (NH—NH) „ersetzt worden sei, wie dies durch Hydrazinhydrat in den Carbonylen des Benzils unzweifelhaft geschieht. Ein Vergleich unseres Körpers mit Benzoylphenylhydrazimethylen und dem Diphenylbishydrazimethylen von Curtius und Thun[1]) führte aber zwingend zu der Ansicht, dass im Benzophenon die Ketogruppe durch die Gruppe ($N—NH_2$)" ersetzt wird. Jene Körper bilden Azoverbindungen[2]), Diphenylmethylenhydrazin eine Tetrazoverbindung:

$$(C_6H_5)_2C=N-N=N-N=C(C_6H_5)_2.$$

Jene zerfallen beim Schmelzen bereits in Stickstoff und Kohlenwasserstoffe[3]), Diphenylmethylenhydrazin destillirt unzersetzt. Jene verhalten sich wie schwache Säuren, geben Silbersalze, der hier zu beschreibende Körper ist eine Base, welche mit Säuren Salze bildet. Jene condensiren sich mit Aldehyden nur durch directes Erhitzen[4]), Diphenylmethylenhydrazin schon beim Schütteln in wässriger Lösung.

Diphenylmethylenhydrazin ist gegen Mineralsäuren sehr empfindlich, es zerfällt dabei leicht unter Wasseraufnahme in Benzophenon und Hydrazinsalz. Von kalter Essigsäure wird es nicht angegriffen. Gegen Alkalien ist es dagegen relativ beständig, durch Kochen mit letzteren tritt aber allmählich Spaltung ein.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 176 ff.
[2]) Ber. **22**, 2161; dies. Journ. [2] **44**, 186.
[3]) Das. S. 184. [4]) Das. S. 178.

Darstellung von Diphenylmethylenhydrazin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = N—NH_2.$$

Je 5 Grm. Benzophenon werden mit 1,8 Grm. Hydrazinhydrat und 1 Grm. absolutem Alkohol sechs Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man den Inhalt zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse erstarrt. Druck ist beim Oeffnen des Rohres nicht vorhanden. Man schiebt den Inhalt aus dem abgesprengten Rohr, zerdrückt die harten Stücke auf dem Thonteller, und krystallisirt sie aus möglichst wenig siedendem Alkohol um. Man gewinnt nahezu die berechnete Menge an vollkommen reiner Substanz. Diphenylmethylenhydrazin krystallisirt aus Alkohol oder Aether bei langsamem Verdunsten in schneeweissen, derben Prismen bis zu einer Länge von mehreren Centimetern. Es schmilzt bei 98° und siedet unter 55 Mm. Druck zwischen 225° und 230° vollkommen unzersetzt. In Wasser ist es ganz unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether und Benzol, weniger leicht löslich in kaltem Alkohol, während in der Hitze letzteres Mittel sehr viel von der Substanz aufnimmt. Es löst sich nicht in Natronlauge oder Ammoniak, dagegen leicht in kalter verdünnter Schwefelsäure und in Eisessig. Aus beiden Lösungsmitteln fällt es durch sofortigen Zusatz von Natronlauge wieder unverändert aus. Benzoylphenylmethylenhydrazin reducirt alkoholische Silberlösung in der Wärme unter Spiegelbildung, Fehling's Lösung dagegen nur sehr schwer durch Erhitzen. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung der Base dagegen nur kurze Zeit, so wird nach dem Neutralisiren Fehling's Lösung alsbald reducirt, ein Beweis, dass die Mineralsäure Hydrazin abgespalten hat. Dieselbe schwefelsaure Lösung giebt nach dem Aufkochen dem entsprechend beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort Abscheidung von Benzalazin.

1. 0,1218 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3555 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O; entsprechend 0,09695 Grm. C und 0,00726 Grm. H.

0,1275 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,2 Ccm. N bei 12° und 770 Mm.; entsprechend 0,018284 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1058 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 5° und 739 Mm. 13 Ccm. N; entsprechend 0,015315 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2362 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6892 Grm. CO_2 und 0,1313 Grm. H_2O; entsprechend 0,18716 Grm. C und 0,014588 Grm. H.

3. 0,1570 Grm. destillirtes Produkt gaben, mit CuO verbrannt, bei 6° und 742 Mm. 19,3 Ccm. N; entsprechend 0,022739 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{13}H_{12}N_2$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{13}	156	79,54 C	79,59	79,56 % C	—
H_{12}	12	6,13 H	6,26	6,18 „ H	—
N_2	28	14,33 N	14,33	14,47	14,54 % N
M	196	100,00	100,18	100,21 %	—.

Bestimmung des Molekulargewichtes von Diphenylmethylenhydrazin durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung.

Gebraucht: 19,25 Grm. Benzol.

	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1.	0,3393 Grm.	1,762 Grm.	2,745	2,260	0,485
2.	0,5593 „	2,905 „	2,745	1,965	0,780
3.	0,8135 „	4,226 „	2,745	1,625	1,120

	Berechnet auf $C_{13}H_{12}N_2$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
M	196	178	182,5	185.

Verhalten des Diphenylmethylenhydrazins gegen Säuren.

Diphenylmethylenhydrazin verbindet sich mit Mineralsäuren zu Salzen, welche wenig beständig sind, indem durch diese Säuren so ausserordentlich leicht Hydrazinsalz aus der Verbindung abgespalten wird; letzterer Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(N_2H_2) + H_2SO_4 + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + N_2H_4, H_2SO_4.$$

2 Grm. Base wurden mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde nach Beendigung des Processes mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem abgedunsteten Aether krystallisirte Benzophenon vom Schmelzp. 49°.

0,1333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4186 Grm. CO_2 und 0,0674 Grm. H_2O; entsprechend 0,11416 Grm. C und 0,0075 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{13}H_{10}O$:		Gefunden:
C_{13}	156	85,71 C	85,63 % C
H_{10}	10	5,50 H	5,62 „ H
O	16	8,79 O	8,75 „ O
M	182	100,00	100,00 %.

Aus dem Rückstand der Destillation schieden sich wasserhelle Krystalle von Hydrazinsulfat, Schmelzp. 254°, aus.

1. 0,1756 Grm. gaben, mit $BaCl_2$ in wässriger Lösung gefällt, 0,3053 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,04188 Grm. S.

2. 0,1032 Grm. gaben, ebenso behandelt, 0,1808 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,02480 Grm. S.

	Berechnet auf $N_2H_4SO_4H_2$:		Gefunden:	
			1.	2.
S	32	24,61 S	23,89	24,03 % S.

Diphenylmethylenhydrazinchlorhydrat
$$(C_6H_5)_2C = N—NH_2HCl$$

entsteht durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base. Das Salz scheidet sich sofort in weissen Nädelchen aus, welche bei 183° schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte, sofort durch Erwärmen. Auch im trocknen Zustande verändert sich der Körper alsbald durch Liegen an der Luft.

0,1550 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0816 Grm. H_2O; entsprechend 0,00906 Grm. H.

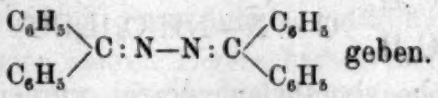
0,1266 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 744 Mm. 12,4 Ccm. N; entsprechend 0,014342 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{13}H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
H_{13}	13	5,59 H	5,83 % H
N_2	28	12,04 N	11,32 „ N.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Base scheidet sich ein weisses Nitrit aus, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, sich aber in dieser Lösung schon nach wenig Augenblicken unter Trübung und Abscheidung von weissen Flocken zersetzt. Wir haben diese Verbindung wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit beim Trocknen nicht näher untersuchen können.

Zu bemerken ist, dass die beschriebenen Salze des Diphenylmethylenhydrazins bei der freiwilligen Zersetzung unter

Hydrazinabspaltung auch das nachher zu beschreibende Bisdiphenylazimethylen

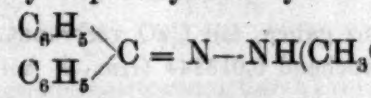


geben.

Acidylderivate des Diphenylmethylenhydrazins.

Säureanhydride wirken auf Diphenylmethylenhydrazin in der Weise ein, dass ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Acidyl vertreten wird.

Acetyldiphenylmethylenhydrazin.



2 Grm. Diphenylmethylenhydrazin und 0,8 Grm. Essigsäureanhydrid wirken unter lebhafter Erwärmung aufeinander ein. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse erscheint, nachdem sie aus Aether umkrystallisirt worden ist, in weissen Prismen vom Schmelzp. 107°. Dieselben sind leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich; die benzolische Lösung verändert sich durch Quecksilberoxyd weder in der Wärme, noch in der Kälte.

0,1887 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,5224 Grm. CO_2 und 0,1058 Grm. H_2O; entsprechend 0,14247 Grm. C und 0,01175 Grm. H.

0,3409 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 756 Mm. 36 Ccm. N; entsprechend 0,04116 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{15}H_{14}N_2O$:		Gefunden:
C_{15}	180	75,63	75,54 %
H_{14}	14	5,88	6,22 „
N_2	28	11,77	12,07 „
O	16	6,72	6,17 „
M	238	100,00	100,00 %.

Wir haben vergeblich versucht zwei Acetyle in die Amidogruppe des Körpers einzuführen.

1 Grm. Monoacetylverbindung mit 0,5 Grm. Essigsäureanhydrid, 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, dann mehrere Stunden auf 150° erhitzt, blieben vollständig unverändert.

Benzoyldiphenylmethylenhydrazin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = N—NH(C_6H_5CO).$$

2 Grm. Diphenylmethylenhydrazin wurden mit 2,5 Grm. Benzoësäureanhydrid im Kolben gelinde erwärmt. Nach einigen Stunden bildete sich eine zähe Masse, welche in Alkohol aufgelöst wurde. Aus dieser Lösung scheiden sich durch langsames Verdunsten prächtig ausgebildete, derbe, prismatische Krystalle von Erbsengrösse aus. Der Körper ist farblos und löst sich leicht in Aether wie in Alkohol in der Kälte auf. Schmelzp. 116,5°.

0,1351 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 760 Mm. 12,1 Ccm. N; entsprechend 0,013844 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{20}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
N_2	28	9,33 N	10,24 % N.

Bisdiphenylazimethylen. (Diphenylketazin.)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:N—N:C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Dieser Körper, dessen Entstehung man bei der Einwirkung von Benzophenon auf Hydrazinhydrat nach Analogie der Untersuchungen von Curtius und Thun[1]) als einziges Produkt hätte erwarten sollen, entsteht bei einer grossen Reihe von Eingriffen, welche man an der oben beschriebenen Hydrazinverbindung, oder der aus ihr erhaltenen Tetrazoverbindung vornimmt. Diese Reactionen werden an geeigneter Stelle einzeln angeführt werden.

Am besten gewinnt man den Körper durch Einwirkung von Jodtinctur auf Diphenylmethylenhydrazin.

3 Grm. der Base wurden mit 2 Grm. Jod und 10 Grm. Alkohol versetzt, es tritt sofort lebhafte Gasentwicklung ein. In kleinen Nädelchen scheidet sich das Ketazin aus, welches mit Alkohol ausgewaschen und 2 bis 3 mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Bisdiphenylazimethylen schmilzt bei 162°, destillirt unzersetzt, ist kaum löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, leichter in

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 162.

Aether und Benzol. Die langen, schmalen, durchsichtigen Prismen besitzen deutlich hellgelbe Farbe; aus Benzol krystallisirt es in derben, etwas dunkler gefärbten Krystallen. Der Körper hat keine sauren Eigenschaften mehr wie alle Ketazine[1]); er löst sich weder in Ammoniak noch in Natronlauge.

0,1192 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3776 Grm. CO_2 und 0,0608 Grm. H_2O; entsprechend 0,10298 Grm. C und 0,00675 Grm. H.

0,2108 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10,5° und 752,2 Mm. 13,9 Ccm. N; entsprechend 0,01643 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{26}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C_{26}	312	86,67 C	86,39 % C
H_{20}	20	5,55 H	5,66 „ H
N_2	28	7,78 N	7,79 „ N
M	360	100,00	99,84 % .

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung.

Gebraucht: 18,46 Grm. Benzol.

	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1.	0,1294 Grm.	0,7009 Grm.	4,350	4,240	0,110
2.	0,2217 „	1,2009 „	4,350	4,165	0,185
3.	0,3169 „	1,7167 „	4,350	4,090	0,260

	Berechnet auf $C_{26}H_{20}N_2$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
M	360	312,3	318	323,6 .

Zersetzung von Bisdiphenylazimethylen durch Kochen mit Säuren.

Die Substanz zerfällt durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C{:}N{-}N{:}C(C_6H_5)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O = 2(C_6H_5)_2CO + N_2H_4H_2SO_4$$

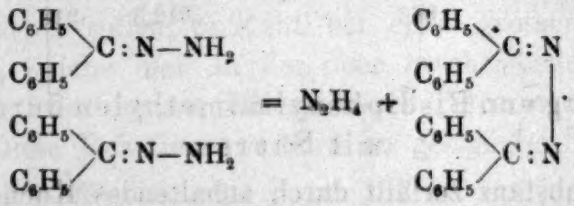
in 2 Mol. Benzophenon und 1 Mol. Hydrazinsalz. Durch diesen Versuch, wie durch den Umstand, dass Diphenylmethylenhydrazin unzweifelhaft eine Amidogruppe enthält, ist die Constitution obigen Ketazins gesichert.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 162.

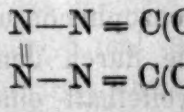
1 Grm. Ketazin ging durch dreistündiges Kochen in verdünnter Schwefelsäure in Lösung. Letztere wurde mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und aus diesem Benzophenon vom Schmelzp. 49° isolirt. Aus dem Rückstande der Destillation krystallisirte nach dem Einengen Hydrazinsulfat vom Schmelzp. 254°.

Verhalten des Diphenylmethylenhydrazins beim Erhitzen für sich.

Die Base destillirt, wie schon erwähnt wurde, unter vermindertem Druck völlig unzersetzt. Auch durch schnelles Uebertreiben unter gewöhnlichem Druck erhält man den Körper unverändert wieder. Erhitzt man dagegen die Substanz anhaltend am Rückflusskühler zum Sieden, so findet allmählich Zersetzung unter Gasentwicklung statt. Es entweichen Ammoniak, Stickstoff und zum Theil auch gasförmiges Hydrazin; denn, spült man das Kühlrohr mit Wasser aus, so erhält man nach dem Schütteln mit einem Tropfen Benzaldehyd Benzalazin. Nach dem Erkalten erstarrt der gelb gewordene Rückstand. Aus Aether krystallisirt derselbe in langen, kaum gefärbten Prismen, welche bei 162° schmelzen und alle Eigenschaften des Bisdiphenylazimethylens zeigen. Der Zersetzungsprocess vollzieht sich demnach im Sinne der Gleichung:



Das Hydrazinmolekül zerfällt, wie stets bei Zersetzungen, bei welchen kein Wasser aufgenommen werden kann, grösstentheils in Stickstoff und Ammoniak.

Diphenylmethylentetrazon. 

Diphenylmethylenhydrazin wird in Benzol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Quecksilberoxyd unter häufigem Umschütteln und gleichzeitiger Kühlung 24 Stunden

stehen gelassen. Die Benzollösung färbt sich zuerst gelb, dann carmoisinroth. Es darf keine Gasentwicklung bei dem Oxydationsprocess eintreten. Die sorgfältig filtrirte Flüssigkeit wird möglichst schnell durch einen Luftstrom zur Trockne gebracht.

Es hinterbleibt die Tetrazoverbindung als tiefroth gefärbtes, in einer Kältemischung zu concentrisch geordneten Nadeln erstarrendes Oel. Dasselbe schmilzt schon bei Zimmertemperatur, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und zerfällt schon beim Stehen an der Luft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} N{-}N{=}C(C_6H_5)_2 \\ \| \\ N{-}N{=}C(C_6H_5)_2 \end{matrix} = N_2 + \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5)_2 \\ | \\ N{=}C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

in Stickstoff und Diphenylketazin oder Bisdiphenylazimethylen.

Die Analyse ergab, weil die Substanz nicht umkrystallisirt werden konnte, ohne Zersetzung zu erleiden, keine scharfen Resultate.

0,1743 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5130 Grm. CO_2 und 0,0957 Grm. H_2O; entsprechend 0,1398 Grm. C und 0,01063 Grm. H.

0,1307 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 752,2 Mm. 15,4 Ccm. N; entsprechend 0,0176 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{26}H_{20}N_4$:		Gefunden:
C_{26}	312	80,41 C	80,26 % C
H_{20}	20	5,16 H	6,03 „ H
N_4	56	14,43 N	13,46 „ N
M	388	100,00	99,75 %.

Die benzolische Lösung der Tetrazoverbindung verliert nach einigen Tagen die Farbe vollständig. Die nunmehr gelbe Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten derbe, gelbe Prismen vom Schmelzp. 162° aus, welche Diphenylketazin sind.

0,1242 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 754 Mm. 9 Ccm. N; entsprechend 0,010164 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{26}H_{20}N_2$:		Gefunden:
N_2	28	7,78 N	8,18 % N.

Durch Kochen der benzolischen Lösung der Tetrazoverbindung tritt schon nach wenigen Stunden völlige Entfärbung ein, es hinterbleibt Diphenylketazin, welches aus Alkohol um krystallisirt wurde.

0,1140 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3608 Grm. CO_2 und 0,0623 Grm. H_2O; entsprechend 0,0984 Grm. C und 0,00692 Grm. H.

0,1304 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 775 Mm. 8,5 Ccm. N; entsprechend 0,010248 Grm. N bei 0° und 760 Mm. Druck.

	Berechnet auf $C_{26}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C_{26}	312	86,67	86,91 %
H_{20}	20	5,55	6,07 „
N_2	28	7,78	7,85 „
M	360	100,00	100,23 %.

Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren auf die Tetrazoverbindung.

Jod und Brom zerlegen Diphenylmethylentetrazon in ätherischer oder Chloroformlösung unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung mit grosser Lebhaftigkeit. Die Halogene treten aber nicht an Stelle von Stickstoff in die Verbindung ein, sondern es zerfällt das Tetrazon einfach, wie beim Kochen für sich in einem indifferenten Medium, nach der vorhin gegebenen Gleichung in Stickstoff und Diphenylketazin. Die dunkel gefärbten Rückstände enthalten zunächst noch Spuren der Halogene. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man die charakteristischen Nadeln des Schmelzp. 162°.

Genau ebenso wirkt Chlorwasserstoff auf das Tetrazon ein, wenn man das trockene Gas in dessen benzolische Lösung einleitet. Das Ketazin fällt hier sofort rein in Nadeln aus.

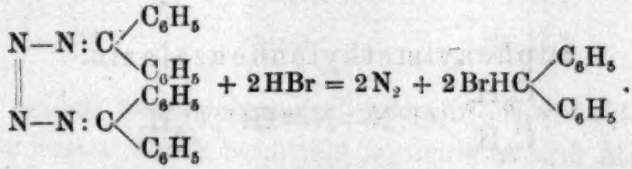
Etwas anders gestaltet sich die Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf die Benzollösung der Tetrazoverbindung. Unter lebhafter Gasentwicklung und Entfärbung der tiefrothen Flüssigkeit scheidet sich auch hier zunächst etwas Diphenylketazin in gelblichen Nadeln aus. Filtrirt man letztere, nachdem völlige Entfärbung der Lösung eingetreten ist, ab, und verdunstet das Benzol im Vacuum, so hinterbleibt ein Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Substanz wurde abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Nun gewinnt man farblose Prismen vom Schmelzp. 38°, welche in Benzol, Aether und Alkohol leicht löslich sind und beim Liegen an der Luft sich schon nach kurzer Zeit unter Bromwasserstoffentwicklung in eine braune, schmierige Masse verwandeln.

0,1814 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,4244 Grm. CO_2 und 0,0846 Grm. H_2O; entsprechend 0,11574 Grm. C und 0,0094 Grm. H.

0,2090 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,1585 Grm. AgBr; entsprechend 0,06744 Grm. Br.

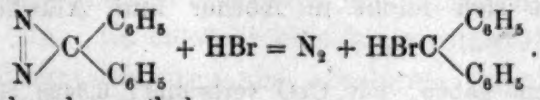
	Berechnet auf $C_{13}H_{11}Br$:		Gefunden:
C_{13}	156	63,16	63,80 %
H_{11}	11	4,45	5,18 „
Br	80	32,39	32,26 „
M	247	100,00	101,24 %.

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung eines Diphenylbrommethans und entsteht nach der Gleichung:



Nach den Angaben von Friedel und Balsohn[1]) schmilzt Diphenylbrommethan bei 45°. Wir haben den Schmelzp. 38° von unserer Substanz durch Umkrystallisiren nicht wesentlich verändern können.

Diese Reaction ist auffallend. Sie entspricht nicht der Zersetzung einer Tetrazo- sondern einer Azoverbindung durch Halogenwasserstoff.



Diphenylazomethylen.

Leider haben wir in Folge der grossen Zersetzlichkeit des Tetrazons die Molekulargrösse der Verbindung nicht ermitteln können. Aus der nachfolgenden Untersuchung von Curtius und Lang[2]) über das Phenylbenzoylazomethylen geht aber mit Sicherheit hervor, dass obige Verbindung ein Tetrazokörper ist, wie dieses auch nicht anders zu erwarten war, nachdem sich ergeben hatte, dass in dem Produkt der Einwirkung von Benzophenon auf Hydrazinhydrat die Gruppe $(N—NH_2)''$ enthalten ist.

Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Diphenylmethylenhydrazin.

Aldehyde und Ketone wirken auf Diphenylmethylenhydrazin, erstere mit grosser Lebhaftigkeit, letztere durch Erwärmen ein.

[1]) Bull. **33**, 339.

[2]) Vergl. die bezügliche Abhandlung in diesem Journal.

Die Reaction vollzieht sich nach den allgemeinen Gleichungen:

1. $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}NH_2+HOC\,.\,R=\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{:}N{-}N{=}HC\,.\,R+H_2O,$

2. $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{:}N{-}NH_2+OC\,.\,R_2=\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{:}N{-}N{=}C\,.\,R_2+H_2O.$

Diphenylmethylenbenzalazin.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{:}N{-}N{=}HC\,.\,C_6H_5.$$

2 Grm. Diphenylmethylenhydrazin wurden mit 1,1 Grm. Benzaldehyd versetzt. Unter Erwärmung tritt Wasserabspaltung ein; die anfangs ölige Masse wird fest. Dieselbe wird nach dem Abreiben auf dem Thonteller aus Alkohol umkrystallisirt.

Diphenylmethylenbenzalazin krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 75° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung destilliren. Die Substanz löst sich leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser.

0,1108 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3428 Grm. CO_2 und 0,0627 Grm. H_2O; entsprechend 0,0935 Grm. C und 0,00697 Grm. H.

0,2254 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 762,7 Mm. 19,8 Ccm. N; entsprechend 0,02262 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{20}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C_{20}	240	84,51	84,39 %
H_{16}	16	5,63	6,28 „
N_2	28	9,86	10,03 „
M	284	100,00	100,70 %.

Diphenylmethylencinnamalazin.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{:}N{-}N{:}CH\,.\,CH{:}CHC_6H_5.$$

Die Componenten, Zimmtaldehyd und Diphenylmethylenhydrazin, verbinden sich wie bei dem vorigen Versuch unter Erwärmen. Das krystallinisch erstarrte Produkt wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt die Substanz in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 98°, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und sich beim Destilliren leicht zersetzen.

0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3737 Grm. CO_2 und 0,0642 Grm. H_2O; entsprechend 0,1019 Grm. C und 0,00713 Grm. H.

0,3717 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19,5° und 763, 2 Mm. 30,4 Ccm. N; entsprechend 0,035 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{22}H_{18}N_2$:		Gefunden:
C_{22}	264	85,16	84,92 %
H_{18}	18	5,81	5,94 „
N_2	28	9,03	9,41 „
M	310	100,00	100,27 % .

Die beiden beschriebenen Condensationsprodukte gewinnt man noch besser durch Schütteln äquimolekularer Mengen der Componenten in wässriger Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge, weil durch directes Erhitzen der Base mit Aldehyden stets auch nicht unbeträchtliche Mengen an Diphenylketazin entstehen.

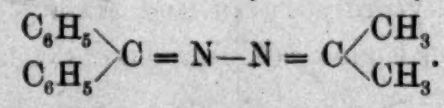
Chloral und Diphenylmethylenhydrazin.

Beide Körper wirken sehr heftig in äquimolecularen Mengen auf einander ein. Es entsteht eine braunrothe Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol nur Diphenylketazin, Schmelzp. 162°, ergab.

0,0995 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3152 Grm. CO_2 und 0,0526 Grm. H_2O; entsprechend 0,08596 Grm. C und 0,00584 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{26}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C_{26}	312	86,67 C	86,39 % C
H_{20}	20	5,55 H	5,87 „ H

Diphenyldimethylazimethylen.



3 Grm. Diphenylmethylenhydrazin und 1 Grm. Aceton wurden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler eine Stunde erwärmt. Das ölige, von Wassertropfen durchsetzte Produkt erstarrt. Man gewinnt daraus die Substanz nach dem Trocknen auf Thon durch Umkrystallisiren aus Aether.

Diphenyldimethylazimethylen erscheint in durchsichtigen, gelblichgrünen Krystallen vom Schmelzp. 60,5°, ist in Alkohol,

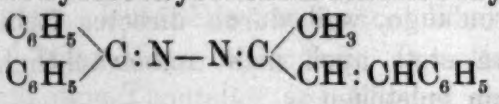
Aether und Benzol leicht löslich und wird durch Kochen mit Wasser oder Quecksilberoxyd in Benzollösung nicht verändert.

0,1291 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3866 Grm. CO_2 und 0,0828 Grm. H_2O; entsprechend 0,10543 Grm. C und 0,0092 Grm. H.

0,1541 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 767 Mm. 15,8 Ccm. N; entsprechend 0,018335 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C_{16}	192	81,36	81,66 %
H_{16}	16	6,78	7,13 „
N_2	28	11,86	11,89 „
M	236	100,00	100,68 %.

Diphenylmethylcinnamalazimethylen



entsteht auf analoge Weise aus äquimolecularen Mengen von Diphenylmethylenhydrazin (1 Grm.) und Benzylidenaceton (0,8 Grm.). Der Körper krystallisirt aus Aether in gelben Prismen vom Schmelzp. 126°, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ganz unlöslich sind.

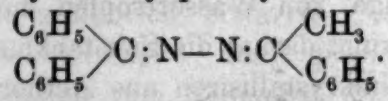
0,1175 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3646 Grm. CO_2 und 0,0670 Grm. H_2O; entsprechend 0,09944 Grm. C und 0,00744 Grm. H.

0,1231 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 754,1 Mm. 9,1 Ccm. N; entsprechend 0,010718 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{23}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C_{23}	276	85,19	84,63 %
H_{20}	20	6,17	6,33 „
N_2	28	8,64	8,71 „
M	324	100,00	99,67 %.

Diphenylmethylenhydrazin und Methylpropylketon bildeten ein öliges Condensationsprodukt, welches nicht weiter untersucht wurde.

Diphenylmethylphenylazimethylen.



Acetophenon wirkt nur unter Druck auf Diphenylmethylenhydrazin ein.

3 Grm. Diphenylmethylenhydrazin und 2 Grm. Acetophenon wurden im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Der braunrothe, flüssige Inhalt des Rohres erstarrt nach dem Erkalten durch Schütteln. Druck ist beim Oeffnen des Rohres nicht vorhanden. Das Produkt wird nach dem Abpressen aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Diphenylmethylphenylazimethylen krystallisirt in glänzenden, goldgelben Prismen, welche bei 105° schmelzen und unzersetzt destilliren. In Aether, Alkohol und Benzol ist es leicht löslich.

0,1579 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4889 Grm. CO_2 und 0,0876 Grm. H_2O; entsprechend 0,13334 Grm. C und 0,00973 Grm. H.

0,1793 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11,5° und 775 Mm. 14,4 Ccm. N; entsprechend 0,01747 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{21}H_{18}N_2$:		Gefunden:
C_{21}	252	84,56	84,44 %
H_{18}	18	6,05	6,16 „
N_2	28	9,39	9,74 „
M	298	100,00	100,34 %.

Bisdiphenylazimethylen. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:N-N:C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Diese im Vorigen schon beschriebene Substanz gewinnt man synthetisch durch sechsstündiges Erhitzen äquimolecularer Mengen von Diphenylmethylenhydrazin und Benzophenon auf 150°. Der erstarrte Röhreninhalt wird aus heissem Alhohol umkrystallisirt.

0,1166 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 746,7 Mm. 7,8 Ccm. N; entsprechend 0,009175 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}H_2$:		Gefunden:
N_2	28	7,78	7,86 %.

Isomerisationserscheinungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe;

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Vierte Abhandlung.

In einer früheren Arbeit[1]) über die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene habe ich festgestellt, dass letztere, je nach der Constitution der substituirenden Alkylradicale, sich dabei zu bisubstituirten Acetylenen oder unsymmetrisch bisubstituirten Allenen isomerisiren. Zur Erklärung des Isomerisationsprocesses hatte ich ein Schema vorgeschlagen, welches die Umwandlung als das Resultat von nacheinander folgenden Additionen einer oder zweier Moleküle Alkohol zum Kohlenwasserstoff und nachheriger Spaltungen der entstandenen tertiären gemischten Aether darstellt, mit Abspaltung des Alkoholmoleküls in anderer Richtung, als es sich zuaddirt hatte.

a) Für monosubstituirte Acetylene mit einem primären Radical.

1. $$\begin{matrix} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{matrix} + C_2H_5HO = \begin{matrix} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5HO.$$

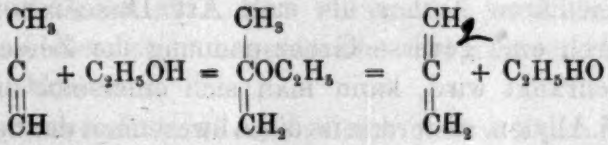
2. $$\begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5HO = \begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ COC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ \| \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + C_2H_5HO.$$

b) Für monosubstituirte Acetylene mit secundären Radicalen.

$$\begin{matrix} R\ R \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{matrix} + C_2H_5HO = \begin{matrix} R\ R \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COCC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R\ R \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5HO.$$

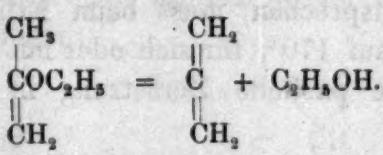
[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382.

Monosubstituirte Acetylene mit tertiären Radicalen müssen nach dem Schema mit weingeistigem Alkali gar nicht reagiren. Das Schema wurde an Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und tertiärem Buthylacetylen controlirt und hat sich als mit den Thatsachen übereinstimmend erwiesen. Aber die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Allylen[1]) hat von dem Schema nicht vorausgesehene Resultate ergeben. Man konnte erwarten, dass das Allylen, unter Einfluss von weingeistigem Alkali, sich zu Allen nach der Gleichung:



isomerisiren würde; statt dessen erwies es sich, dass die Reaction sich in diesem Falle auf die Addition eines Moleküls Alkohol zum Allylen beschränkt und dass der entstandene Aethylisopropenyläther unter den gegebenen Umständen sich nicht zersetzt und kein Allen bildet. Die Synthese des Aethylisopropenyläthers illustrirt die Fähigkeit monosubstituirter Acetylene, unter Einfluss von weingeistigem Alkali Elemente des Alkohols zu addiren und bekräftigt auf diese Weise das oben angegebene Schema.

Es drängte sich dabei natürlicherweise die Frage auf, weshalb der entstandene Aethylisopropenyläther beständig ist, während seine Homologen, deren Bildung bei Einwirkung von weingeistigem Alkali auf andere monosubstituirte Acetylene zu erwarten war, sich unter diesen Reactionsbedingungen vollständig in Alkohol und Kohlenwasserstoff zersetzten, und zweitens, ob der Aethylisopropenyläther eines Zerfalls in Allen und Alkohol fähig ist nach der Gleichung:



Zur Lösung der zweiten der gestellten Fragen wurde Aethylisopropenyläther in zugeschmolzenen Röhren allein und mit weingeistigem Alkali erhitzt.

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 531.

Bei Anstellung dieser Versuche liess ich mich durch Folgendes leiten. Es konnte vorausgesetzt werden, dass der Unterschied im Verhalten des Allylens und anderer Kohlenwasserstoffe zum weingeistigen Alkali von der Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften abhänge. Allylen ist bei Zimmertemperatur ein Gas, alle anderen Kohlenwasserstoffe sind Flüssigkeiten. Unter den Reactionsbedingungen des weingeistigen Alkali, d. h. bei 170° im zugeschmolzenen Rohre, entwickeln sie verschiedene Dampfspannungen. Wenn man die Zersetzung der intermediären Aether als eine Art Dissociation auffasst, welche durch eine gewisse Grenzspannung der Zersetzungsprodukte beschränkt wird, kann man sich einerseits die Aetherbildung bei Allylen, andererseits die Abwesenheit der betreffenden Aether bei anderen Kohlenwasserstoffen erklären. Allen — das Produkt der Zersetzung des Aethylisopropenyläthers — erreicht bei 170° im zugeschmolzenen Rohre die Grenze der Dissociationsspannung vor der vollständigen Zersetzung allen Aethers; die sich aus anderen Aethern bildenden Kohlenwasserstoffe haben bei 170° die Grenze der Dissociationsdampfspannung noch nicht erreicht, weshalb die Zersetzung in diesem Falle auch bis zu Ende geht.

Zu Gunsten einer Auffassung dieser Art sprach auch der Umstand, dass bei der Darstellung des Aethylisopropyläthers durch Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Allylen die Reaction niemals bis zu Ende geht, und beim Oeffnen der Röhren, nach dem Erhitzen auf 170°, dieselben immer einen Druck haben, von dem unveränderten Allylen herrührend, in welchem auch ein Gehalt an Allen vorausgesetzt werden konnte.

Folglich, wenn die auseinandergesetzten Vermuthungen den Thatsachen entsprechen, muss beim Erhitzen von Aethylisopropenyläther auf 170°, für sich oder mit weingeistigem Alkali, wenigstens eine partielle Zersetzung in Allen und Alkohol stattfinden.

Der Versuch bestätigte indes diese Erwartungen nicht. Der Aether wurde im zugeschmolzenen Rohr zuerst auf 100°, dann auf 170° und 200° erhitzt und in keinem Falle konnte man die geringsten Spuren einer Zersetzung wahrnehmen; ein Druck im Rohre war nicht vorhanden und der Siedepunkt des

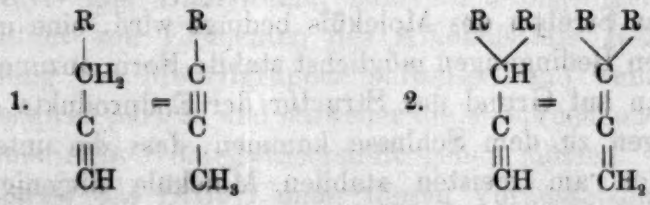
Aethers war derselbe geblieben, wie vor dem Erhitzen: 62° bis 63°.

Beim Erhitzen des Aethers mit weingeistigem Alkali bis 170°, wenn das letztere keinen grossen Ueberschuss an festem Aetzkali enthält, ist das Resultat dasselbe, wie auch ohne Alkali; beim Oeffnen der Röhren wird kein Druck beobachtet und der Aether lässt sich ganz unverändert abscheiden. Wenn aber das feste Aetzkali im grossen Ueberschuss ist, sodass der Alkohol es nur befeuchtet, weisen die Röhren beim Oeffnen immer einen Druck auf. Das Volum des beim Oeffnen entweichenden Gases ist immer dasselbe und unabhängig von der Dauer des Erhitzens.

Das gesammelte Gas erwies sich jedoch statt des erwarteten Allens als Wasserstoff, da es weder mit Brom, noch mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung eine Verbindung gab und mit der blassen Wasserstoffflamme verbrannte. Seine Entstehung ist augenscheinlich der Einwirkung des Aetzkali auf den Alkohol zuzuschreiben.

Auf diese Weise musste man auf die Möglichkeit verzichten, die verschiedenen Richtungen der Reactionen bei Allylen und bei anderen Kohlenwasserstoffen durch Verschiedenheit der physikalischen Bedingungen zu erklären, bei denen die Reactionen vor sich gehen, und war angewiesen, die Erklärung ausschliesslich in den verschiedenen chemischen Eigenschaften zu suchen.

Durch frühere Versuche war festgestellt, dass monosubstituirte Acetylene bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung sich zu bisubstituirten Acetylenen oder unsymmetrisch bisubstituirten Allenen isomerisiren, je nachdem das das Acetylenwasserstoffatom substituirende Radical primär oder secundär ist, nach den Gleichungen:



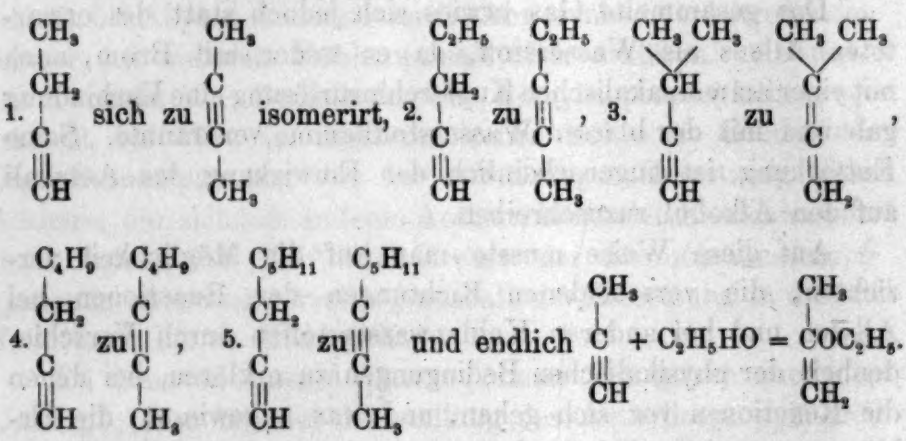
Obgleich das Allylen ein primäres Radical enthält, kann es augenscheinlich kein bisubstituirtes Acetylen geben und als

Endprodukt der Einwirkung von weingeistigem Alkali müsste es Allen geben, statt dessen wir den Aethylisopropenyläther erhalten haben.

Die Zersetzung des erhaltenen Aethers in Alkohol und Kohlenwasserstoff lässt sich nicht bewerkstelligen, trotzdem dieselbe bei allen anderen, unter denselben Bedingungen untersuchten Kohlenwasserstoffen vor sich geht.

Um eine Erklärung eines so ausschliesslichen Verhaltens des Allylens bei der Einwirkung von weingeistigem Alkali zu finden, musste man die Gesammtheit der in dieser Richtung gefundenen Thatsachen berücksichtigen.

Es ist festgestellt, dass



Beim Betrachten der angeführten Formeln, welche die beobachteten Umwandlungen ausdrücken, ist leicht zu sehen, dass sich in allen Fällen als Endresultat das Anreichern einiger Kohlenstoffatome mit Wasserstoff auf Kosten der anderen ergiebt, was die Bildung einer Methylgruppe zur Folge hat, oder wenigstens, wo solches unmöglich ist, die einer Methylengruppe, wie bei dem Isopropylacetylen.

Wenn man annimmt, dass die Isomerisation im allgemeinen durch das Streben des Moleküls bedingt wird, eine unter den gegebenen Bedingungen möglichst stabile Form anzunehmen, so muss man auf Grund der Structur der Endprodukte der Umwandlungen zu dem Schlusse kommen, dass die unter diesen Umständen am meisten stabilen Moleküle diejenigen sind, welche mehr Methylgruppen enthalten.

Daraus kann man mit Wahrscheinlichkeit den Schluss

ziehen, dass die Isomerisation einer Kohlenwasserstoffform in eine andere durch das Streben der Wasserstoffatome bestimmt wird, Methylgruppen zu bilden, oder was dasselbe ist, durch das Streben der endständigen Kohlenstoffatome, mit Wasserstoffatomen gesättigt zu werden.

Bei dieser Auffassung ist es erklärlich, warum das Allylen beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali einen Aether bildet und kein Allen. In diesem Falle würde die Bildung des Allens der vorausgesetzten Regelmässigkeit widersprechen, da die Zersetzung des Aethers unter Ausscheidung von Wasserstoff aus einer Methylgruppe vor sich gehen müsste:

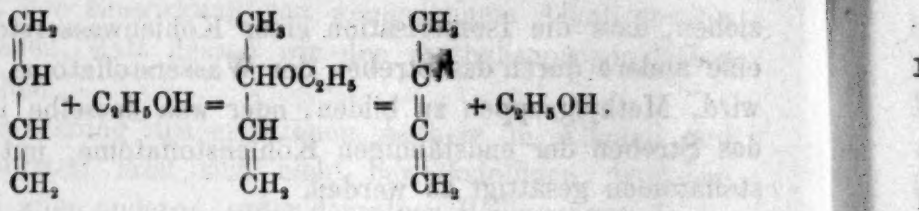
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{array} = C_2H_5OH + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array}.$$

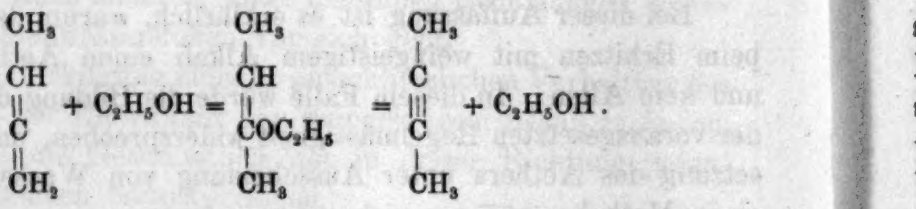
Aus derselben Regelmässigkeit können einige Folgerungen gezogen werden, deren experimentelle Controle von Interesse ist. So musste man erwarten, dass das Allen beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali sich ähnlich dem Allylen verhalten, d. h. denselben Aethylisopropenyläther geben wird, vorausgesetzt, dass auch die Allenkohlenwasserstoffe die Fähigkeit, unter Einfluss von weingeistigem Alkali-Elemente des Alkohols zu binden, behalten haben; die Aetherbildung müsste stattfinden, da dieselbe zur Entstehung einer Methylgruppe Veranlassung geben würde:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{array}.$$

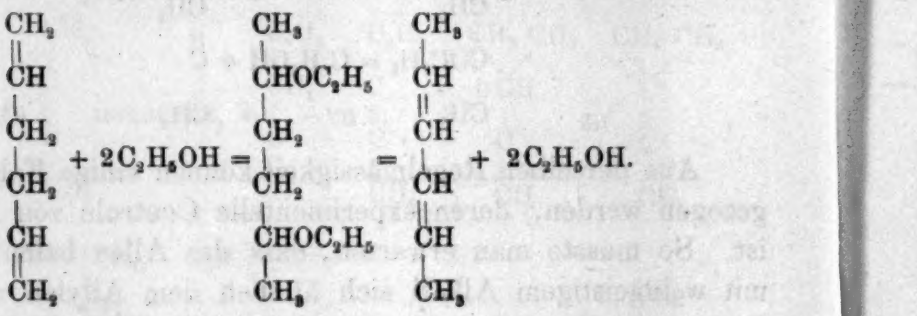
Ausserdem folgt daraus, dass auch die Kohlenwasserstoffe der Divinyl- und Diallylreihe, namentlich diejenigen, welche bei Addition von Elementen des Alkohols die Bedingungen zur Bildung von Methylgruppen aufweisen, mit weingeistigem Alkali reagiren müssen und entweder die entsprechenden Aether oder isomerisirte Kohlenwasserstoffe geben müssen.

So muss das Divinyl unter diesen Voraussetzungen beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali Dimethylacetylen geben nach den Gleichungen:

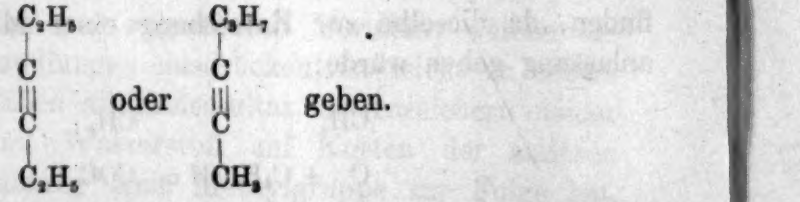
1. 

2. 

Für das Diallyl sind folgende Umwandlungen wahrscheinlich:

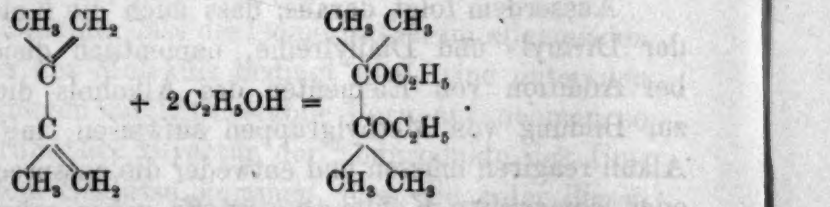


Das entstandene Dimethyldivinyl muss bei weiterem Erhitzen mit weingeistigem Alkali, je nach der Richtung der Reaction, entweder



geben.

Das Diisopropenyl von Marinza[1]) muss Mono- oder Diäther geben:



Die nachfolgenden Versuche haben diese Voraussetzungen genügend bestätigt.

[1]) Journ. russ. chem. Gesell. 21, 434.

Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Allen- und Diäthylenkohlenwasserstoffe.

Das Allen wurde nach der Methode von Gustavson und Demianow[1]) bereitet. Als Ausgangsmaterial zu dessen Darstellung diente das Allylbromid von dem Siedepunkte 72°. Das daraus erhaltene Tribromhydrin schmolz bei 15° und erstarrte bei 0°. Durch Destillation mit gepulvertem Aetzkali wurde es in Dibrompropylen übergeführt, welches bei 139° bis 145° siedete und nach Angaben von Gustavson und Demianow mit Zinkstaub bearbeitet wurde. Das auf diese Weise erhaltene Gas gab beim Durchleiten durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung keinen Niederschlag. Beim Verdünnen der ammoniakalischen Lösung, nach Durchleiten von Gas, mit Wasser[2]) entstand ebenfalls kein Niederschlag, aber an der Spitze des Gaszuleitungsrohres hatte sich ein Häutchen einer Kupferverbindung abgesetzt. Folglich enthielt das Allen, welches ich in den Händen hatte, Allylen, wenn auch nur in minimalen Mengen. Das Gas wurde in absolutem Alkohol, welcher mit Schneewasser abgekühlt wurde, aufgefangen, die alkoholische Lösung in Röhren eingeschmolzen, welche Aetzkali in Stangenform enthielten, und 12 Stunden auf 160° bis 170° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht das in die Reaction nicht eingetretene Allen und bildet beim Durchleiten durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung nur ein Häutchen der Kupferverbindung an der Spitze des Zuleitungsrohrs, aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser, nach dem Durchleiten des Gases, entsteht schon ein bedeutender Niederschlag der Kupferverbindung. Sonach enthält das in die Reaction nicht eingetretene Allen nach dem Erhitzen mit weingeistigem Alkali augenscheinlich mehr Allylen, als vor dem Erhitzen.

Aus der alkalischen Flüssigkeit in den Röhren wurde der Aether abgeschieden, mit Wasser gewaschen und mit geschmolzener Pottasche getrocknet, er siedete bei 62°—63°. Die

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 201.

[2]) Die Kupferverbindungen der monosubstituirten Acetylene sind in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung theilweise löslich.

Identität des erhaltenen Aethers mit dem Aethylisopropenyläther wurde durch sein Verhalten zu 1 procent. Schwefelsäure constatirt. Beim Schütteln mit letzterer in einem zugeschmolzenen Rohre unter beständiger Abkühlung mit Schneewasser geht der Aether rasch in Lösung, welche nachher Alkohol und Aceton enthält. Auf diese Weise reagirt das Allen, wie auch zu erwarten war, mit weingeistigem Alkali gleich dem Allylen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}.$$

Der Umstand, dass das Allen nach dem Erhitzen mit weingeistigem Alkali augenscheinlich mehr Allylen enthält, als vordem, deutet, wie mir scheint, darauf, dass das Allen vorzüglich und leichter als das Allylen die Reaction mit weingeistigem Alkali eingeht.

Eine solche Folgerung entspricht auch der oben erwähnten Regelmässigkeit; denn das Allylen bildet, indem es Elemente des Alkohols bindet, keine Methylgruppe, welche in ihm ja schon enthalten ist, während das Allen dabei eine Methylgruppe bildet. Dass das Allen nach der Reaction an Allylen reicher ist, als vor derselben, lässt sich nicht durch Isomerisation des ersteren zu dem letzteren erklären, da der Aethylisopropenyläther unter diesen Bedingungen, wie oben nachgewiesen wurde, sich nicht zersetzt.

Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diallyl.

Diallyl vom Siedepunkte 59,5°—60°, nach Berthelot und Luca[1]) durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Jodallyl bereitet, wurde in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali während 6 Stunden auf 170° erhitzt. Der von dem weingeistigen Alkali abgeschiedene Kohlenwasserstoff wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und mit Thermometer destillirt. Die Destillation begann gegen 70°, der Haupttheil destillirte bis 85° über. Der Rest siedete von 85° bis 202°. Die bei 70°

[1]) Ann. Chem. **100**, 361.

bis 85° siedende Fraction wurde nochmals mit weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren 6 Stunden auf 200° erhitzt. Der dabei abgeschiedene Kohlenwasserstoff siedete, gewaschen und getrocknet, noch höher als im ersten Falle. Die Destillation fing bei 78° an, der Haupttheil ging bis 85° über und ebenso wie im vorhergehenden Falle blieb ein kleiner Rest, der bis 202° siedete. Nach einem dritten Erhitzen mit weingeistigem Alkali während 6 Stunden auf 200° siedete der Kohlenwasserstoff grösstentheils von 80° bis 85°, ein Rest von höher siedenden Fractionen war auch in diesem Falle zurückgeblieben. Bei weiterem Erkitzen war keine Steigerung der Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs wahrzunehmen, weshalb man die Reaction als beendet ansehen konnte und zur Untersuchung der Fraction 80° bis 85° überging.

Die Dampfdichte, durch Luftverdrängung nach V. Meyer in dem von Konowalow modificirten Apparat bestimmt, zeigte, dass wir es mit einem Körper der Formel C_6H_{10} zu thun haben:

Substanz	0,0433 Grm.
Volum der verdrängten Luft .	12,4 Ccm.
Barometerstand	747 Mm.
Temperatur der Barometersäule	18°
Temperatur des Bades	19°.

Die gefundene Dampfdichte ist gleich 42; die Formel C_6H_{10} verlangt 41.

Schon auf Grund der Siedetemperatur des erhaltenen Kohlenwasserstoffs, welche so verschieden von der des Diallyls ist, konnte man sagen, dass auch in diesem Falle die oben erörterte Regelmässigkeit statt hat, d. h. dass auch hier die Isomerisation durch das Streben des Moleküls, Methylgruppen anzusammeln, bedingt wird. Welche Structur das erhaltene Isomerisationsprodukt auch haben mag, es muss, da es zweifellos kein Diallyl ist, mindestens eine Methylgruppe enthalten.

Um die Structur des Isomerisationsproduktes des Diallyls näher kennen zu lernen, wurde sein Verhalten zu Brom untersucht.

Zu dem mit dem doppelten Volum trockenen Aethers verdünntem und mit Schneewasser gekühlten Kohlenwasserstoffe wurde, zuerst tropfenweise, Brom zugesetzt, zwei Moleküle auf auf ein Molekül Kohlenwasserstoff. Die erste Hälfte des

Broms wird rasch und energisch absorbirt, die zweite langsamer und ruhiger. Wenn etwa zwei Drittel Brom zugefügt sind, beginnen in der Flüssigkeit sich Krystalle des Bromürs auszuscheiden. Ohne das Entfärben der Flüssigkeit nach jedem Bromzusatz zu erwarten, wurde jetzt das übrig gebliebene Brom, etwa ein Viertel der ganzen Quantität, im Strahl zugegossen und das Gefäss auf 24 Stunden in einem dunkeln Ort bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, worauf der Inhalt des Gefässes, noch immer von Brom gefärbt, in eine Krystallisationsschale zum Verdunsten des Aethers und des überschüssigen Broms umgegossen wurde. In der Schale blieb eine krystallinische Masse, mit einer dicken, wenig beweglichen Flüssigkeit befeuchtet, zurück. Um das krystallinische Produkt von dem flüssigen zu trennen, wurde die Masse mehrere Male mit absolutem Alkohol gewaschen, in welchem das flüssige Produkt ziemlich gut und bedeutend besser als das krystallinische löslich ist, und die ungelöst gebliebenen Krystalle aus Benzol umkrystallisirt. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes erwies es sich, dass das erhaltene krystallinische Produkt keine einheitliche Substanz ist — die Krystalle schmolzen von 140° — 160° und stellten augenscheinlich ein Gemisch vor. Zur Trennung der Bestandtheile benutzte ich ihre verschiedene Löslichkeit in Petroleumäther, da Vorversuche mir gezeigt hatten, dass derselbe aus der Mischung mehr leicht schmelzbare, als schwer schmelzbare Theile ausziehe. Das trockene und gepulverte krystallinische Gemenge wurde mehrere Male mit Petroleumäther unter Umschütteln bearbeitet. Die erhaltene Lösung wurde einer langsamen Krystallisation unterworfen, der ungelöst gebliebene Rückstand erwies sich als einheitliche Substanz mit dem Schmelzp. 180°. Die Petroleumätherlösung wurde mehrere Male von den sich bildenden Krystallen abgegossen und für jede Krystallfraction der Schmelzpunkt bestimmt. Die ersten Fractionen waren Krystalle von dem Schmelzpunkt gegen 180°, darauf folgten Krystalle mit allmählich sich erniedrigenden Schmelzpunkten, zuletzt schied sich aus der Mutterlauge ein krystallinisches Produkt von dem constanten Schmelzpunkte 107° aus.

Die alkoholische Lösung, welche bei Bearbeitung des rohen Bromürs mit absolutem Alkohol erhalten worden war, wurde zur

Abscheidung des flüssigen Produktes mit Wasser verdünnt. Das beim Verdünnen abgeschiedene schwere Oel wurde in einem Exsiccator über Schwefelsäure gestellt und schied nach mehreren Tagen eine bedeutende Menge Krystalle aus. Augenscheinlich löst absoluter Alkohol ausser dem flüssigen Produkt theilweise auch das feste. Zur Trennung von letzterem wurde die krystallhaltige Flüssigkeit mehrere Mal unter Umschütteln mit 60 procent. Alkohol bearbeitet. Der flüssige Theil löste sich dabei vollständig auf, und es blieben Krystalle zurück, welche sich in 60 procent. Alkohol nicht merklich lösten. Mehrere Male aus Aether umkrystallisirt, hatten die Krystalle den Schmelzpunkt 63° und erwiesen sich folglich als das Tetrabromid des unveränderten Diallyls. Nach Verdünnen des alkoholischen Auszuges mit Wasser wurde ein Oel erhalten, welches im Exsiccator über Schwefelsäure aufgestellt, während einiger Monate keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Der Versuch, das flüssige Bromür unter vermindertem Druck zu destilliren, blieb erfolglos, denn unter einem Drucke von 30 mm, dem geringsten, der erreicht wird in der Pumpe, mit welcher ich arbeite, zersetzt sich das Bromür, wobei Bromwasserstoff entweicht und im Rückstande eine kohlige, harte Masse zurückbleibt.

Was die Ausbeute an beiden Bromüren betrifft, so treten das flüssige und das feste, bis 180° schmelzende Produkt in annähernd gleichen Quantitäten auf; nachdem ich 80 Grm. Diallyl bearbeitet hatte, hatte ich gegen 10 Grm. beider Bromüre zusammen erhalten; von dem Bromüre des Schmelzpunkt 107° betrug die erhaltene Menge nur etwa 1 Grm.

Eine Brombestimmung im flüssigen Bromür, wie auch in beiden krystallinischen, gab folgende Resultate.

Für das flüssige Bromür:

0,9256 Grm. Substanz gaben 1,7295 Grm. AgBr, entsprechend 0,7358 Grm. Brom oder 79,50 %.

Für das Bromür vom Schmelzpunkt 180°:

0,5174 Grm. Substanz gaben 0,9612 Grm. AgBr, entsprechend 0,4138 Grm. Brom oder 79,98 %.

Für das Bromür vom Schmelzpunkt 107°:

0,7594 Grm. Substanz gaben 1,4202 Grm. AgBr, entsprechend 0,6078 Grm. Brom oder 80,03 %.

Die Formel $C_6H_{10}Br_4$ verlangt 79,60 % Br.

Die Molekulargewichte beider krystallinischen Bromüre wurden nach der Methode von Raoult bestimmt.

Für das bei 180° schmelzende Bromür wurde erhalten:

Concentration 2,3474: beobachtete Temperaturerniedrigung 0,69°; Constante 147, folglich das Molekulargewicht = 398.

Für das bei 107° schmelzende Bromür wurde erhalten:

Concentration 1,3590; beobachtete Temperaturerniedrigung 0,165°; Constante 50, folglich das Molekulargewicht = 409.

Die Formel $C_6H_{10}Br_4$ verlangt 402.

Die letztere Bestimmung wurde in Bezollösung ausgeführt, während für das Bromür, mit dem Schmelzp. 180°, ich genöthigt war, Aethylenbromid zu nehmen, da die Benzollösung beim Abkühlen festes Bromür noch vor der Ueberkaltung ausscheidet.

Auf diese Weise sind alle drei Körper Tetrabromide $C_6H_{10}Br_4$[1]) und müssen drei isomeren Kohlenwasserstoffen der Formel C_6H_{10} entsprechen.

Was die Structur der betreffenden Kohlenwasserstoffe anbelangt, so ist es zur Zeit noch unmöglich diese Frage zu beantworten, um so mehr, als auch die Structur des Diallyls, von dem ausgegangen wurde, bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Angesichts der Angaben, welche über die Structur des Diallyls vorliegen und unter Zugebung einer Analogie zwischen der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf das Diallyl einerseits und den Reactionen der Addition und Abspaltung von Jodwasserstoffsäure andererseits, kann man sich folgendes Urtheil über die Structur des Diallyls, wie auch der aus ihm unter Einfluss von weingeistigem Alkali entstehenden Kohlenwasserstoffe bilden.

Augenblicklich wird angenommen, dass das Diallyl ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei. Sabanejew[2]) hat aus ihm, durch Addition von Brom, zwei krystallinische Tetrabromide erhalten, Ciamician und Anderlini[3]) hatten ein krystallinisches und ein flüssiges Tetrabromid erhalten,

---

[1]) Das Molekulargewicht des flüssigen Tetrabromids konnte leider nicht bestimmt werden, da es infolge eines unglücklichen Zufalls verloren gegangen war.

[2]) Journ. d. russ. chem. Gesell. **17**, (2) 35.

[3]) Ber. **22**, 2497.

Demianow[1]) erhielt durch Addition von Bromwasserstoff ein krystallinisches und ein flüssiges Dibromhydrin, Wagner[2]) erhielt endlich durch Oxydation mittelst einer neutralen Kaliumpermanganatlösung zwei Erythrite. Durch diese Angaben ist genügend festgestellt, dass das Diallyl nicht einheitlich ist. Was die Structur der Isomeren, aus denen das Diallyl besteht, betrifft, so nimmt man gewöhnlich an, das eine sei das eigentliche Diallyl, das andere ein Dimethyldivinyl. Als Grund zur Annahme der Anwesenheit des letzteren im Diallyl dient die Thatsache, dass Sorokin[3]) beim Oxydiren des Diallyls mittelst einer neutralen Kaliumpermanganatlösung Essigsäure erhalten hatte.

Unzweifelhaft ist es, dass das eigentliche Diallyl im gewöhnlichen Diallyl enthalten ist und augenscheinlich auch vorwaltet, da Henry[4]) daraus Dipropargyl erhielt und dabei das Auftreten des Diacetylens, welches dem anderen Isomeren entspricht, nicht beobachtete; was aber das Dimethyldivinyl betrifft, so ist seine Anwesenheit im gewöhnlichen Diallyl mindestens ebenso wahrscheinlich, wie die des Allylpropenyls, da aus letzterem, ebenso wie auch aus Dimethyldivinyl, die Bildung der Essigsäure bei der Oxydation mit einer neutralen Chamäleonlösung möglich ist.

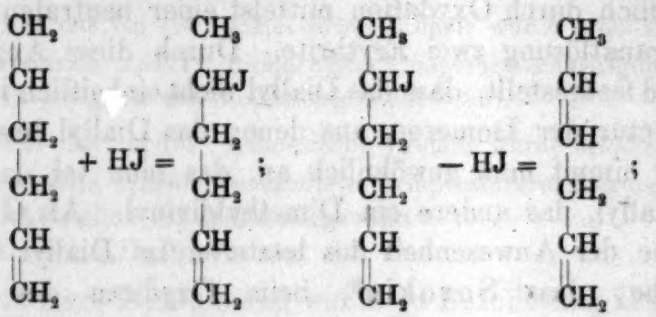
Letztere Voraussetzung gewinnt noch mehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Resultate der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diallyl zusammenstellt mit denjenigen, welche Griner erhalten hat bei der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf das Produkt der Addition von einem und von zwei Molekülen Jodwasserstoff zu Diallyl.

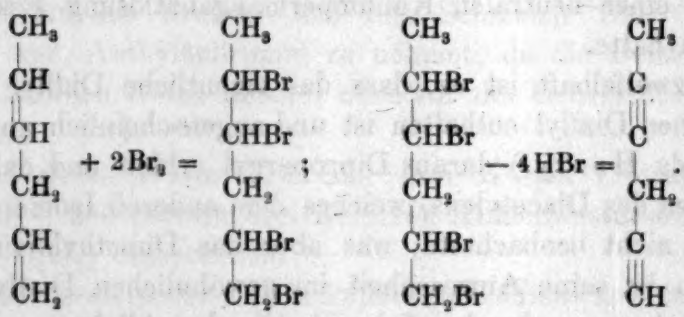
Durch Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diallylmonojodhydrat hat Griner[5]) einen Kohlenwasserstoff erhalten, welcher bei 64°—66° siedete und ein flüssiges Tetrabromid gab; letzteres scheidet vier Moleküle Bromwasserstoff ab und giebt einen Kohlenwasserstoff C_6H_6 mit den Eigenschaften eines monosubstituirten Acetylens. Wenn wir die von ihm be-

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesell. 22, 117.
[2]) Ber. 22, 3056.
[3]) Journ. russ. chem. Gesell. 11, 377.
[4]) Ber. 6, 955.
[5]) Bull. soc. [2] 51, 83.

obachteten Umwandlungen auf das eigentliche Diallyl beziehen, haben wir folgende Gleichungen:



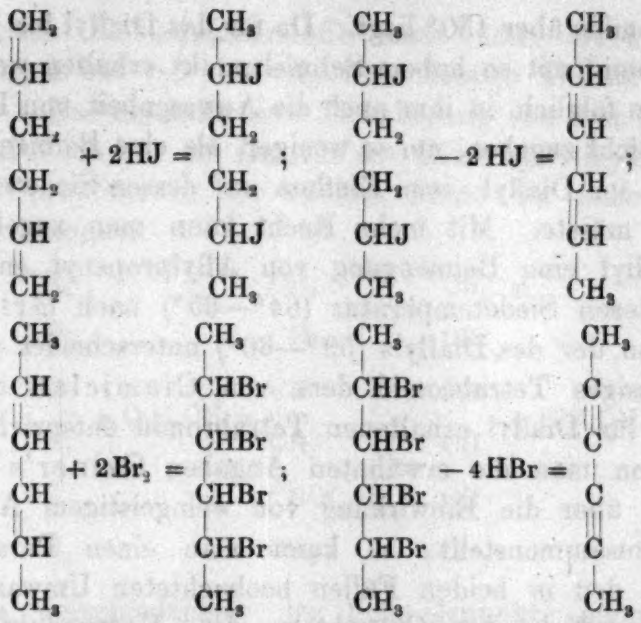


Wenn man nun die Regelmässigkeiten, welche bei Addition und Abspaltung von Elementen der Haloidwasserstoffe aus Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe beobachtet werden, in Betracht zieht, so kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass Griner's Kohlenwasserstoff vom Siedepunkte 64°—66° das Allylpropenyl war.

Durch Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diallylbijodhydrat hatte Griner[1]) einen bei 78°—80° siedenden Kohlenwasserstoff erhalten, welcher mit Brom ein krystallinisches, bei 150° schmelzendes Tetrabromid gab; letzteres wurde mittelst weingeistigen Alkalis in das Dimethyldiacetylen übergeführt, welches Griner schon früher aus der Kupferverbindung des Allylens dargestellt hatte. Angesichts der Structur des erhaltenen Diacetylens und der Regelmässigkeit der Addition und Abspaltung von Haloidwasserstoffsäuren aus Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe, kann man die von Griner beobachteten Umwandlungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

---

[1]) Bull. soc. 50, 593.



und auf diese Weise den bei 78°—80° siedenden Kohlenwasserstoff für das Dimethyldivinyl ansehen. Aber wie im ersten Falle, bei dem Monojodhydrat, so sind auch hier die erhaltenen Kohlenwasserstoffe sicher keine homogene Substanzen, da auch das Diallyl, welches als Ausgangsmaterial diente, unzweifelhaft unrein war. Dass diese Kohlenwasserstoffe nicht homogen sind, kann auch davon abhängen, dass, wie G. Wagner bemerkt hat, beim Austritt der Elemente des Jodwasserstoffs der Wasserstoff nicht ausschliesslich von dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatom abgespalten wird, aus welchem Grunde anzunehmen ist, dass die von Griner bereiteten Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich Diallyl, wenn auch als geringe Beimengung, enthielten. Ebenso müssen auch die den erhaltenen Kohlenwasserstoffen entsprechenden Tetrabromide aus demselben Grunde eine Beimengung von Diallyltetrabromid enthalten, welche Beimengung als leichter schmelzbar (63°) den wahren Schmelzpunkt des von Griner erhaltenen krystallinischen Tetrabromids erniedrigen musste, welcher höher als 150° — der von Griner angegebene Schmelzpunkt — liegen muss.

Auf Grund alles oben Gesagten, kann man, wie mir scheint, mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass das Dimethyldivinyl gegen 80° siedet und die Schmelztemperatur seines

Tetrabromids über 150° liegt. Da für das Diallyl bis jetzt kein Tetrabromid mit so hohem Schmelzpunkt erhalten worden ist, kann man folglich in ihm auch die Anwesenheit von Dimethyldivinyl nicht zugeben, um so weniger, als eine Beimengung des letzteren im Diallyl einen Einfluss auf dessen Siedetemperatur ausüben müsste. Mit mehr Recht kann man zugeben, dass das Diallyl eine Beimengung von Allylpropenyl enthält, da des letzteren Siedetemperatur (64°—65°) nach Griner sich wenig von der des Diallyls (59°—60°) unterscheidet und auch sein flüssiges Tetrabromid dem von Ciamician und Anderlini für Diallyl erhaltenen Tetrabromid entspricht.

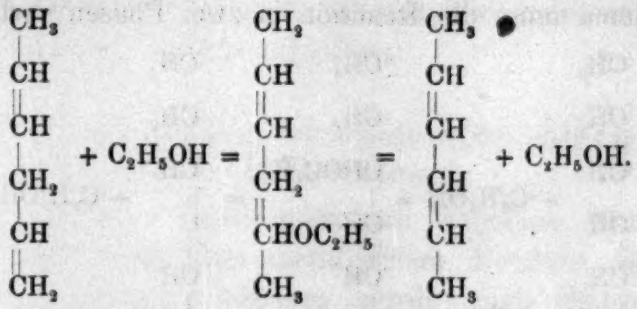
Wenn man die erwähnten Angaben Griner's mit den meinigen über die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diallyl zusammenstellt, so kann man einen Parallelismus zwischen den in beiden Fällen beobachteten Umwandlungen, sowie bezüglich des Charakters der Endprodukte wahrnehmen.

Aus dem über die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diallyl oben Gesagten folgt, dass letzteres energisch der Einwirkung des ersteren widersteht. Nach vielfachem und lange andauerndem Erhitzen auf 200° war es nicht gelungen, das Diallyl vollständig zu isomerisiren, was daraus zu ersehen ist, dass das Tetrabromid der Isomerisationsprodukte das Tetrabromid des unveränderten Diallyls enthielt. Wenn man dieses berücksichtigt und zugiebt, dass die Einwirkung des weingeistigen Alkalis in nach einander folgenden Additionen und Abspaltungen von Elementen des Alkohols besteht, so muss man auch zugeben, dass im isomerisirten Diallyl auch Allylpropenyl enthalten ist, als das Produkt der ersten Umwandlungsphase, welche durch die Gleichungen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

ausgedrückt werden kann.

Diesem Kohlenwasserstoffe muss nach Griner's Beobachtungen das von mir erhaltene flüssige Tetrabromid entsprechen. Das krystallinische Tetrabromid von dem Schmelzp. 180° halte ich für ein Derivat des Dimethyldivinyls, gebildet aus Allylpropenyl in der zweiten Phase der Reaction nach den Gleichungen:



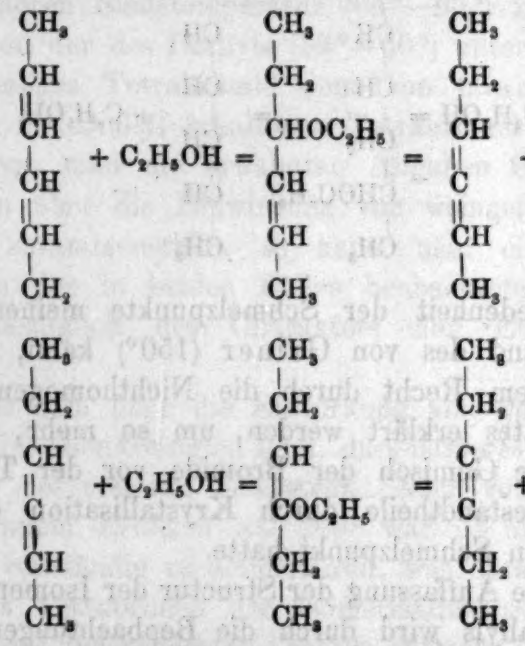
Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte meines Tetrabromids (180°) und des von Griner (150°) kann, wie mir scheint, mit vollem Recht durch die Nichthomogenität des letzteren Präparates erklärt werden, um so mehr, als das von mir erhaltene Gemisch der Bromide vor der Trennung der einzelnen Bestandtheile durch Krystallisation ebenfalls ungefähr denselben Schmelzpunkt hatte.

Eine derartige Auffassung der Structur der Isomerisationsprodukte des Diallyls wird durch die Beobachtungen unterstützt, welche bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die aus den flüssigen und krystallinischen, bei 180° schmelzenden Bromiden durch Einwirkung von Zinkstaub auf ihre alkoholischen Lösungen erhaltenen Kohlenwasserstoffe gemacht wurden. Aus dem krystallinischen Bromide wurde ein bei 84° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, das flüssige gab so wenig Kohlenwasserstoff, dass dessen Siedetemperatur schwer zu bestimmen war. Beide Kohlenwasserstoffe, in zugeschmolzenen Röhren mit metallischem Natrium auf 150° erhitzt, hatten sich verharzt; die Bildung eines Natriumderivats konnte nicht bemerkt werden. Durch diesen Versuch werden zwei für beide Kohlenwasserstoffe mögliche Strukturformeln, die des Methylpropylacetylens und des Diäthylacetylens, ausgeschlossen, da die bisubstituirten Acetylene, wie ich gezeigt habe[1]), mit metallischem

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 382.

Natrium beim Erhitzen feste Natriumderivate monosubstituirter Acetylene liefern.

Was den Kohlenwasserstoff betrifft, welcher dem krystallinischen Bromür mit dem Schmelzp. 107° entspricht, so ist er wahrscheinlich das Produkt einer weiteren Umwandlung des Dimethyldivinyls unter Einfluss von weingeistigem Alkali. Nach dem Schema muss die Reaction in zwei Phasen verlaufen:



Man kann sich denken, dass die Umwandlung nicht mit der ersten Phase aufhört, sondern bis zu Ende geht, da die Untersuchung der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene ergeben hat, dass Kohlenwasserstoffe vom Allentypus, welche dort als Zwischenprodukte auftreten, sich leicht und vollständig in bisubstituirte Acetylene umwandeln. Der dem bei 107° schmelzenden Tetrabromid entsprechende Kohlenwasserstoff ist auch kein Methylpropylacetylen, da aus letzterem Hecht[1]) ein flüssiges Tetrabromid erhalten hat. Auf Grund aller dieser Betrachtungen muss man ihm mit der grössten Wahrscheinlichkeit die Formel des bis jetzt im freien Zustande nicht dargestellten Diacetylens zuschreiben.

Alles Gesagte zeigt unzweifelhaft, dass die Kohlenwasser-

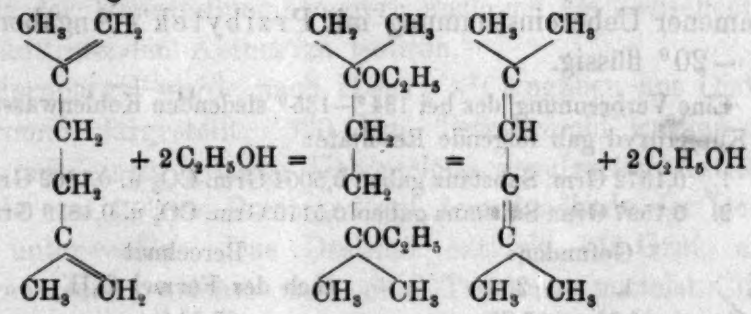
[1]) Ber. 11, 1050.

stoffe der Reihe des Diallyls, gleich den monosubstituirten Acetylenen, beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali isomere Umwandlungen erleiden. Als eine Ursache, welche die Umwandlung hervorruft und deren Gang die Richtung giebt, muss man auch hier das Streben der Moleküle, Methylgruppen anzusammeln, ansehen. Dieser Schluss wird auch durch die nächstfolgende Untersuchung über die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diisobutenyl bekräftigt.

Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Diisobutenyl.

Diisobutenyl wurde nach den Angaben Przibytek's[1]) durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Isobutylchlorid dargestellt; letzteres wurde nach Scheschukow[2]) durch Chloriren von Isobutylen erhalten. Das Diisobutenyl siedete bei 115°—116° bei 783 Mm. Barometerstand.

Von der Hypothese ausgehend, dass die Richtung der Isomerisation bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch das Streben des Moleküls, Methylgruppen anzusammeln, bestimmt wird, konnte das Verhalten des Diisobutenyls zu weingeistigem Alkali beim Erhitzen vorausgesehen werden. Wenn wir die hier mögliche Isomerisation, wie auch in den vorhergehenden Fällen, als das Resultat einer Reihe nacheinanderfolgender Additionen und Abspaltungen von Elementen des Alkohols betrachten, müssen wir das mit dem Diisobutenyl isomere und mit Methylgruppen bereicherte Diisocrotyl nach den Gleichungen:



erhalten.

---

[1]) Seine Dissertation „Ueber organische Dioxyde" S. 36 (in russ. Sprache).

[2]) Ber. 17, Ref. 412.

Es war zu erwarten, dass die Eigenschaften des Diisocrotyls die Umwandlung mit Leichtigkeit zu constatiren erlauben werden, da Przibytek[1]), der zuerst diesen Kohlenwasserstoff dargestellt hatte, gefunden hat, dass derselbe die Eigenschaft hat, beim Abkühlen zu krystallisiren, während dem ihm isomeren Diisobutenyl diese Eigenschaft auch bei -20^0 abgeht.

40 Grm. Diisobutenyl wurden mit weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren auf 180^0 erhitzt. Während vier Stunden explodirten von zehn Röhren acht, weshalb, um auch die letzten zwei Röhren nicht zu verlieren, dieselben nicht weiter erhitzt wurden. Die Röhren wurden geöffnet, der Inhalt in einen Kolben mit Wasser ausgegossen und der Destillation unterworfen. Das abdestillirte Oel, vom Alkohol mit Wasser befreit und mit geschmolzener Pottasche entwässert, wurde fractionirt. Etwa ein Viertel ging von 125^0—132^0 über, die ganze übrige Menge der Substanz siedete, ausser einem geringen harzigen Rückstand, von 132^0—136^0. Diese Hauptfraction hatte nach zwei Destillationen eine constante Siedetemperatur von 134^0—135^0 bei 768,8 Mm. Die Siedetemperatur der ersten Fraction ist augenscheinlich durch eine Beimengung von in die Reaction nicht eingetretenem Diisobutenyl erniedrigt.

Der bei 134^0—135^0 siedende Kohlenwasserstoff erstarrte vollständig bei 0^0 und schmolz bei 7^0. Das Diisocrotyl, welches Przibytek in Händen hätten, siedete in grösseren Grenzen, nämlich zwischen 125^0 und 130^0 und schmolz bei $+4^0$ bis $+5^0$. Das Diisobutenyl, welches ich in Arbeit hatte, blieb, in vollkommener Uebereinstimmung mit Przibytek's Angaben, auch bei -20^0 flüssig.

Eine Verbrennung des bei 134^0—135^0 siedenden Kohlenwasserstoffes mit Kupferoxyd gab folgende Resultate:

1. 0,1572 Grm. Substanz gaben 0,5004 Grm. CO_2 u. 0,1802 Grm. H_2O.
2. 0,1597 Grm. Substanz gaben 0,5110 Grm. CO_2 u. 0,1819 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet nach der Formel C_8H_{14}:
	1.	2.	
C	86,81	87,26	87,26 %
H	12,72	12,66	12,82 „

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach V. Meyer's Luftver-

[1]) Dissertation S. 45.

drängungsverfahren in dem von Konowalow vervollkommneten Apparat ausgeführt. Sie gab folgende Resultate:

Substanz	0,0816 Grm.
Volum der verdrängten Luft . .	16,8 Ccm.
Barometerhöhe	773,5 Mm.
Temperatur der Barometersäule	15°.
Temperatur des Bades	21°.

Gefundene Dampfdichte = 54; die Formel C_8H_{14} verlangt 55.

Die Daten der Analyse und der Dampfdichtebestimmung, sowie auch die Eigenschaft, bei 0° zu erstarren, geben uns das Recht, diesen Kohlenwasserstoff als Przibytek's Diisocrotyl anzuerkennen. Folglich wird auch in diesen Fällen das Schema der Umwandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter Einfluss von weingeistigem Alkali, wie auch das Princip, welches die Ursache und die Richtung dieser Umwandlungen erläutert, von den Thatsachen gerechtfertigt.

Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Dipropargyl.

Dipropargyl gehört zu der Reihe der Diacetylene. So ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind bis jetzt hinsichtlich ihres Verhaltens zu weingeistigem Alkali noch nicht untersucht worden; infolge des grösseren Ungesättigtseins musste auch die Fähigkeit, Additionsreactionen einzugehen, wie es mir schien, stark in ihnen entwickelt sein. In folgedessen unternahm ich es, gemeinschaftlich mit K. Krassusky, das Verhalten des Dipropargyls zu weingeistigem Alkali zu untersuchen, in der Hoffnung, dass es hier gelingen würde, nicht nur das Endprodukt der Umwandlung, sondern auch die als Zwischenprodukte auftretenden Aether zu isoliren.

Dipropargyl wurde nach Henry's[1]) Angaben aus Diallyltetrabromid dargestellt. 320 Grm. Tetrabromid wurden zerrieben, mit einem grossen Ueberschuss gepulverten Aetzkalis gemischt und in zwei Portionen auf dem Sandbade der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt 146 Grm. eines schweren Oeles, welches nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium destillirt wurde. Die Destillation begann bei 80°, das Thermometer stieg allmählich bis 150°, bei welcher Tem-

[1]) Ber. 6, 955.

peratur eine Zersetzung der Flüssigkeit unzweifelhaft bemerkt wurde; die Flüssigkeit fing an sich zu bräunen und weisse Dämpfe zu entwickeln, weshalb die weitere Destillation unter vermindertem Druck von etwa 40 Mm. ausgeführt wurde. Dieselbe endigte bei 135°, wobei das Thermometer fortwährend stieg. Im Rückstand war eine beträchtliche Menge einer harzigen Masse. Das erhaltene Gemisch des Dipropargyls und der Bromide wurde mit einem grossen Ueberschuss weingeistigen Alkalis in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade bearbeitet; nach 5 stündigem Erhitzen wurde der stark gebräunte Kolbeninhalt in zwei Portionen abdestillirt, erst auf dem Wasserbade, dann mit Wasserdämpfen. Im ersten Falle wurde nach Verdünnen des Destillates mit Wasser ein Oel erhalten, specifisch leichter als Wasser, im zweiten Falle ein schwereres Oel. Letzteres, augenscheinlich aus unverändertem Bromid bestehend, wurde nochmals, unter denselben Bedingungen wie das erste Mal, mit weingeistigem Alkali behandelt. Trotz dreimaliger Bearbeitung war doch nicht das ganze Bromid in Reaction getreten, und jede Bearbeitung hatte ein starkes Verharzen der Reactionsprodukte zur Folge. Das auf dem Wasserbade abdestillirte Oel wurde vom Alkohol mit Wasser befreit, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und fractionirt. Es wurden folgende Fractionen erhalten:

1. 80°—85°, 2. 85°—90°, 3. 90°—120°,
4. 120°—140°, 5. 140°—160°.

Die beiden ersten Fractionen reagirten mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung und bestanden augenscheinlich aus Dipropargyl, dessen Siedetemperatur Henry zu 80°—85° angiebt. Die Fractionen 3. und 4. enthielten, nach der Reaction mit der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu urtheilen, ebenfalls Dipropargyl.[1]) Ausserdem erstarrte die

[1]) Offenbar hatten weder ich noch Henry ein vollständig reines Dipropargyl unter den Händen. Die ziemlich weiten Grenzen seiner Siedetemperatur können durch Beimischung eines Kohlenwasserstoffs erklärt werden, der sich aus Allylpropyltetrabromid bildet; die Anwesenheit des letzteren aber im Diallyltetrabromid kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Structur ähnlich derjenigen des Dipropargyls sein muss, muss sich auch in der Siedetemperatur wenig von letzterem unterscheiden.

Fraction 120°—140° bei 0° zum grossen Theil und fast vollständig bei —20°. Die Fraction 140°—160° erwies sich specifisch schwerer als Wasser und enthielt folglich unverändertes Bromid.

Aus der Fraction 120°—140°, in einer Schnee- und Salzmischung abgekühlt, wurden die den Krystallen anhängenden flüssigen Bestandtheile mittelst Fliesspapier entzogen, wonach die krystallinische Substanz auch bei Zimmertemperatur fest blieb. Zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem zugeschmolzenen Rohre sublimirt, stellte es farblose, stark lichtbrechende, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Krystalle vor, mit einem an getrocknete Pilze stark erinnerndem Geruch. Bei der Schmelzpunktsbestimmung in einem zugeschmolzenen Capillarrohr schmolzen die Krystalle bei 65° und erstarrten bei 63°. Eine beinahe identische Schmelztemperatur (64°) giebt Griner[1]) für den Kohlenwasserstoff C_6H_6 an, welchen er durch Oxydation der Kupferverbindung des Allylens mit rothem Blutlaugensalz erhalten hatte. Das von uns erhaltene krystallinische Produkt ist ebenfalls ein Kohlenwasserstoff C_6H_6, was aus seiner Dampfdichte hervorgeht. Dieselbe wurde nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren in dem von Konowalow modificirten Apparat ausgeführt.

Substanz	0,0479 Grm.
Volum der verdrängten Luft .	15,1 Ccm.
Temperatur des Bades	23°.
Barometerhöhe	773,5 Mm.
Temperatur der Barometersäule	14°.

Gefundene Dampfdichte = 37,7; berechnet nach der Formel C_6H_6 = 39.

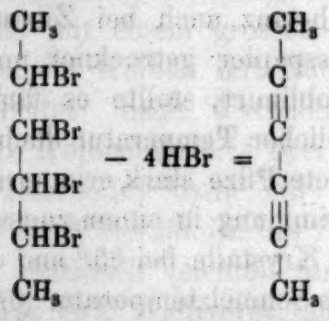
Sonach kann über die Indentität unseres Kohlenwasserstoffs mit dem Griner's kein Zweifel sein. Die Structur, welche Griner seinem Kohlenwasserstoff giebt, folgt aus dessen Darstellungsreaction, es ist das Dimethyldiacetylen und besteht aus zwei mit einander verbundenen Allylenresten:

$$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3.$$

Nun war noch aufzuklären, auf welche Weise sich das von uns erhaltene Dimethyldiacetylen gebildet hatte; ob es ein Isomerisationsprodukt des Dipropargyls unter Einwirkung von weingeistigem Alkali oder seine Bildung auf Nichthomogenität

[1]) Compt. rend. 105, 1887, 283.

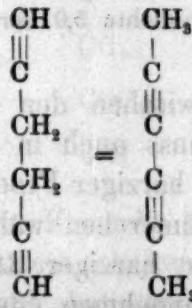
des als Ausgangsmaterial verwendeten Diallyls zurückzuführen sei. Letzterer Umstand durfte nicht ausser Acht gelassen werden, da Sorokin, Sabanejew und Wagner, wie oben erwähnt ist, eine Beimengung von Dimethyldivinyl zum Diallyl für wahrscheinlich halten, aus dessen Bromür, durch Einwirkung von weingeistigem Alkali Dimethyldiacetylen als normales Produkt nach der Gleichung:



entstehen kann.

Zur Aufklärung dieser Frage wurde reines Dipropargyl der Einwirkung von weingeistigem Alkali unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden die beiden oben erwähnten ersten Fractionen zusammengegossen und daraus etwa 10 Grm. Kohlenwasserstoff isolirt, welcher bei 80°—90° siedete und mit einem grossen Ueberschuss weingeistigen Alkalis auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler bearbeitet wurde. Nach Verlauf einer Stunde hatte sich der Kolbeninhalt stark gebräunt, in Folge dessen, um einen Verlust der Substanz durch Verharzen zu vermeiden, beschlossen wurde, die Reaction in zugeschmolzenen Röhren zu Ende zu führen, in der Vermuthung, dass unter diesen Umständen, ohne beständige Zufuhr von atmosphärischem Sauerstoff, es gelingen werde, der Verharzung in bedeutendem Maasse vorzubeugen. Der Kolbeninhalt wurde darauf zuerst auf dem Wasserbade, dann mit Wasserdämpfen destillirt. Im Kolben blieb eine nicht unbedeutende Menge Harz zurück. Das erste Destillat hatte den charakteristischen Geruch des Dipropargyls und reagirte mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung; es wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und im zugeschmolzenen Rohre mit weingeistigem Alkali während 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Darauf wurde das Rohr geöffnet, die Reactionsprodukte (auch in diesem Falle stark gebräunt und verharzt) wurden in einen Kolben mit Wasser gegossen und zuerst auf dem Wasserbade,

dann mit Wasserdämpfen abdestillirt. Das erste Destillat enthielt Dipropargyl; das zweite wurde mit demjenigen, welches beim Erhitzen mit Rückflusskühler erhalten worden war, zusammengegossen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen. Unter einem Druck von etwa 30 Mm. begann die Flüssigkeit bei 50° zu sieden, wobei an den kalten Theilen des Destillationsapparates ein krystallinisches Sublimat bemerkt werden konnte und die ersten Tropfen des Destillates in der mit Schneewasser gekühlten Vorlage vollständig erstarrten. Das Thermometer stieg die ganze Zeit allmählich bis 75°; bei dieser Temperatur ging ganz constant die ganze übrige Masse der Substanz über, im Rückstande blieb Harz nach. Aus der Fraction bis 75°, mit Schneewasser gekühlt, wurden mittelst Fliesspapier die flüssigen Bestandtheile entfernt. Der krystallinische Rest, zwischen Fliesspapier getrocknet und durch Sublimation gereinigt, hatte die Schmelztemperatur 65°. Folglich war es dasselbe Dimethyldiacetylen, welches wir früher, bei der Darstellung des Dipropargyls, isolirt hatten. Was seine Entstehung betrifft, so folgt aus dem Vorhergesagten mit Augenscheinlichkeit, dass es als Produkt der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Dipropargyl auftrete:



Das als Destillat erhaltene Produkt mit der Siedetemperatur 75° wurde zur Feststellung seiner Natur mit Kupferoxyd verbrannt. Die Verbrennung gab folgende Resultate:

1. 0,2195 Grm. Substanz gaben 0,6116 Grm. CO_2 u. 0,1878 Grm. H_2O.
2. 0,1148 Grm. Substanz gaben 0,3207 Grm. CO_2 u. 0,0984 Grm. H_2O.
3. 0,2116 Grm. Substanz gaben 0,5919 Grm. CO_2 u. 0,1785 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff .	76,00	76,10	76,28 %
Wasserstoff .	9,42	9,52	9,62 „

Die einzige mögliche Formel, welche diesen Zahlen entspricht, ist $C_8H_{12}O$, die Formel des gemischten Monoäthers, des Additionsprodukts eines Molekül Alkohol zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_6. Diese Formel verlangt:

Kohlenstoff . . .	77,41 %
Wasserstoff . . .	9,67 „ .

Das Minus an Kohlenstoff und Wasserstoff in der analysirten Substanz im Vergleich mit der Formel muss durch die Eigenschaft derselben, energisch aus der Luft Sauerstoff zu absorbiren, erklärt werden. Frisch bereitet ist sie ganz farblos, aber es genügt eine Berührung mit Luft während des Umgiessens aus der Vorlage in das Röhrchen zum Einschmelzen, damit sie sehr rasch gelb wird. Beim Aufbewahren in einem mit Korkpfrofen geschlossenen Reagenzrohr wird es rasch braun und verwandelt sich schliesslich in ein dickes Harz.

Die Beimengung harziger Oxydationsprodukte blieb auch auf die Dampfdichte nicht ohne Einfluss. Dieselbe wurde nach Brühl[1]) in Amylalkohol bestimmt und gab:

Gewicht der frisch destillirten Substanz	0,0684 Grm.
Quecksilberhöhe vor dem Versuche	749 Mm.
Quecksilberhöhe nach dem Versuche	683 Mm.
Gewicht des Quecksilbers bis zur zweiten Höhe bei 21,5°	2464 Grm.

Daraus wird die Dampfdichte 5,0 berechnet; die Formel $C_8H_{12}O$ verlangt 4,29.

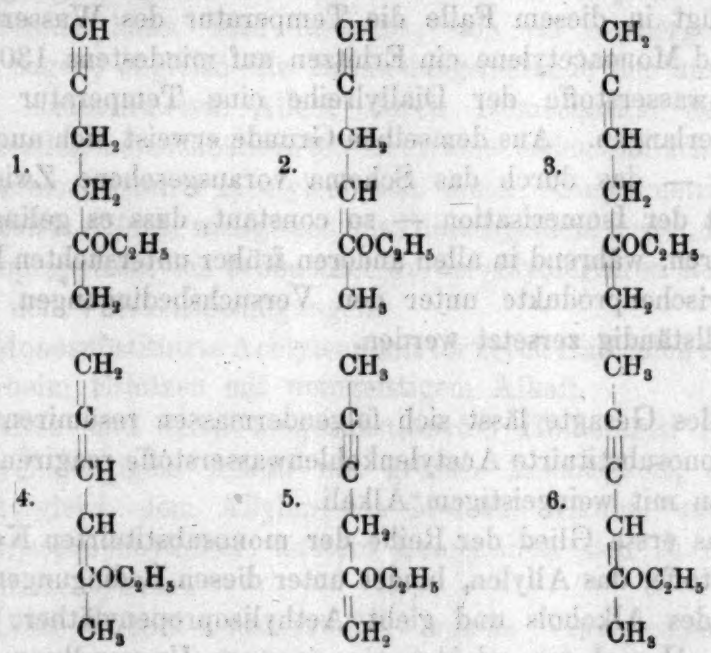
Der Unterschied zwischen der gefundenen Dampfdichte und der theoretischen muss auch in diesem Falle durch Beimengung nichtflüchtiger, harziger Produkte erklärt werden, um so mehr als in dem Eimerchen während der ganzen Dauer des Versuches ein gelber, harziger Rückstand zu sehen war.

Sonach kann man annehmen, dass bei Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Dipropargyl Dimethyldiacetylen und ein Aether $C_8H_{12}O$ erhalten wird. Die Schwierigkeiten, Dipropargyl darzustellen, die noch grösseren Schwierigkeiten, die Produkte der Einwirkung des weingeistigen Alkalis zu isoliren und deren äusserst geringe Ausbeute erlaubten bis jetzt nicht, den Aether, seine Structur und Reactionen eingehender zu studiren. Nachdem wir gegen 150 Grm. Diallyl verarbeitet

[1]) Ber. 9, (1876), 1368.

hatten, erhielten wir weniger als 2 Grm. des Aethers und nur gegen 0,2 Grm. Dimethyldiacetylen.

Was den Mechanismus der Umwandlung des Dipropargyls in Dimethyldiacetylen betrifft, so können wir hier mit vollem Recht annehmen, dass es nach dem Schema verläuft. Ueber die Structur des Aethers — des Zwischenproduktes der Umwandlung — können nur Vermuthungen ausgesprochen werden. Nach dem Schema ist bei der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Dipropargyl die Bildung von sechs intermediären Monoäthern möglich:



Von den angeführten Formeln sind die zwei ersten von selbst ausgeschlossen, da dem erhaltenen Aether die Eigenschaft abgeht, mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu reagiren. Von den vier anderen sind die vierte und sechste Formel sehr unwahrscheinlich, da aus den Beobachtungen, welche über die Wirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene gemacht sind, folgt, dass diejenigen ungesättigten tertiären gemischten Aether, in denen das mit dem Aethoxyl verbundene Kohlenstoffatom in doppelter Bindung mit der Gruppe CH ist, sich mit grosser Leichtigkeit zersetzen müssen. Von den übrigen zwei Formeln ist die dritte die wahrscheinlichere, da die Eigenschaft des erhaltenen Aethers

energisch den Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren und beim Erhitzen harzige Condensationsprodukte zu geben, denselben Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe, welche mehrere Doppelbindungen enthalten, wie z. B. das Dimethylallen, entsprechen. Auf diese Weise verhalten sich das Dipropargyl und mit grosser Wahrscheinlichkeit auch seine Homologen zum weingeistigen Alkali ganz analog den früher untersuchten Kohlenwasserstoffen, obgleich sie auch einige Eigenthümlichkeiten bieten. Das Dipropargyl reagirt in Folge des grösseren Ungesättigtseins seines Moleküls leichter mit weingeistigem Alkali; es genügt in diesem Falle die Temperatur des Wasserbades, während Monoacetylene ein Erhitzen auf mindestens 130° und Kohlenwasserstoffe der Diallylreihe eine Temperatur gegen 200° verlangen. Aus demselben Grunde erweist sich auch der Aether — das durch das Schema vorausgesehene Zwischenprodukt der Isomerisation — so constant, dass es gelingt ihn zu isoliren, während in allen anderen früher untersuchten Fällen die Zwischenprodukte unter den Versuchsbedingungen leicht und vollständig zersetzt werden.

Alles Gesagte lässt sich folgendermassen resümiren:

Monosubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe reagiren beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali.

Das erste Glied der Reihe der monosubstituirten Kohlenwasserstoffe, das Allylen, bindet unter diesen Bedingungen Elemente des Alkohols und giebt Aethylisopropenyläther; seine höheren Homologen erleiden eine isomere Umwandlung.

Monosubstituirte Acetylene mit primären Alkylradicalen isomerisiren sich zu bisubstituirten Acetylenen. Bei 140°—170° ist die Isomerisation vollständig. In Folge dessen kann die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene, sowie auch Chlor- und Bromderivate der Ketone, Aldehyde und monosubstituirte Aethylene, als eine gute Bereitungsmethode für bisubstituirte Acetylene, welche homogene Produkte von vollkommen bestimmter Structur geben, empfohlen werden. Monosubstituirte Acetylene können durch Einwirkung von weingeistigem Alkali auf dieselben Haloidderivate bei niedrigerer Temperatur bereitet werden. Aber in jedem Falle muss man, da die Anfangstemperatur der Isomerisation nicht

genau bekannt und für jedes einzelne Glied der Reihe verschieden ist, dieselben, um völlige Gewissheit ihrer Homogenität zu haben, durch Umwandlung in die Kupfer- oder Silberverbindungen reinigen oder statt weingeistigen Alkalis trockenes Alkali nehmen, da letzteres keine isomerisirende Wirkung auf monosubstituirte Acetylene ausübt.

Monosubstituirte Acetylene mit secundären Radicalen isomerisiren sich unter Einfluss von weingeistigem Alkali zu unsymmetrisch bisubstituirten Allenen. Ueber die Methoden und Bedingungen der Darstellung dieser, wie auch jener Kohlenwasserstoffe kann man dasselbe, wie im vorhergehenden Falle, sagen, obgleich die Darstellungsmethode der unsymmetrisch bisubstituirten Allene durch Isomerisation der entsprechenden monosubstituirten Acetylene bedeutend schlechter, als für bisubstituirte Acetylene sein muss. Unsymmetrisch bisubstituirte Allene, wenigstens das Dimethylallen, dessen Bildung aus Isopropylacetylen beobachtet wurde, polymerisiren sich stark unter den Versuchsbedingungen.

Monosubstituirte Acetylene mit tertiären Radicalen reagiren nicht beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali.

Allen und seine monosubstituirten Homologen reagiren mit weingeistigem Alkali mit grosser Leichtigkeit, ersteres bindet, gleich dem Allylen, ein Molekül Alkohol und giebt Aethylisopropenyläther, letztere isomerisiren sich zu bisubstituirten Acetylenen.

Diäthylenkohlenwasserstoffe, welche Vinylgruppen enthalten, sowie auch Dipropargyl und Homologe, isomerisiren sich beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali.

Die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} stellt eine Reihe nacheinander folgender intermediärer Reactionen vor, welche in Addition von Elementen des Alkohols und deren Wiederabspaltung in anderer Weise, als sie addirt waren, bestehen; als Resultat dieser Umwandlungen tritt im Endprodukt eine Ansammlung von Methylgruppen auf und für Allen- und Diäthylenkohlenwasserstoffe ausserdem eine Concentrirung der mehrfachen Kohlenstoffbindungen. Das Streben der Kohlenwasserstoffmoleküle, Methylgruppen anzusammeln und Kohlenstoffbindungen zu concentriren, kann man mit vollem Recht als die Ursache betrachten,

welche die Umwandlung hervorruft und ihrem Gange die Richtung giebt.

Die Formen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, welche die meisten Methylgruppen und concentrirte mehrfache Bindungen enthalten, muss man als die stabilsten unter allen isomeren Formen mit demselben Kohlenstoffskelett anerkennen. Diese Formen kann man als die am meisten gesättigten ansehen, in dem Sinne, dass die gegenseitigen Einflüsse der Atome, welche das Molekül bilden, in denselben am vollkommensten gegen einander das Gleichgewicht halten.

St. Petersburg, 19. Juni 1891.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCIII. Ueber Nitroderivate des α-Naphtoläthyläthers;

von

P. Heermann.

Seit Wittkampf's Ankündigung[1]), über die Nitroderivate des α-Naphtoläthyläthers berichten zu wollen, ist meines Wissens nichts mehr über dieselben publicirt worden. In jüngster Zeit ist dieses Thema von Hrn. Dr. Gaess in Angriff genommen, bald darauf aber mir in dankenswerther Weise zur Bearbeitung überlassen worden. Ich will nicht versäumen, an dieser Stelle Hrn. Dr. Gaess für diese seine Freundlichkeit und Liebenswürdigkeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Darstellung der Mononitro-α-naphtoläthyläther.

Die Einführung einer Nitrogruppe in den α-Naphtoläthyläther gelingt nur, wenn man letzteren bei Anwendung eines verdünnenden Mediums, z. B. Eisessig, nitrirt. Dazu wird der α-Naphtoläthyläther am besten im $2^1/_2$—3 fachen Gewichte Eisessig gelöst und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung

[1]) Ber. 17, 393.

über 20° mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,43 langsam nitrirt.

1. Aus der Lösung, welche einen dunkeln Ton annimmt, scheidet sich binnen 24 Stunden die Hauptmenge des Nitroproduktes aus, welches nach dem Absaugen der Mutterlauge und Trocknen auf dem Thonteller, am besten mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, einen einheitlichen Körper repräsentirt.

2. Die Eisessig-Mutterlauge wird unter Vermeidung einer wesentlichen Verharzung vorsichtig mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser gefällt und das Fällungsprodukt von etwaigen Harzen vermittelst Petroläther getrennt.

3. In der zuletzt verbleibenden Flüssigkeit wird auf Zusatz von viel Wasser keine Fällung mehr erzeugt, wohl aber auf Zusatz von Alkali bis zur neutralen Reaction Spuren einer braunen, flockigen Verbindung.

α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläther.

Das sich aus der Nitrirungsflüssigkeit zuerst ausscheidende Produkt zeigt im rohen Zustande keinen einheitlichen Schmelzpunkt, schmilzt aber nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol constant bei 116°—117°. In den Krystallisationsmutterlaugen bleibt dagegen eine niedriger schmelzende Verbindung in Lösung, welche sich mit dem ersten Fällungsprodukt (2) als identisch erweist. Der α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläther krystallisirt aus den meisten Lösungsmitteln in schönen, pikrinsäure-gelben Nadeln. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen löslich, in heissem Alkohol und Petroläther mässig, in Eisessig und Aether leichter, und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Ausbeute an demselben kann bis 90 % betragen.

Die bei der Analyse erhaltenen Werthe stimmen auf einen Mononitronaphtoläthyläther.

0,2580 Grm. Subst. gaben bei 7° u. 731 Mm. Bar. 15,3 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,45	6,8 %.

Zur Feststellung der Constitution wurden 5 Grm. Substanz mit etwa dem gleichen Gewichte Aetzkali in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, solange bis auf

Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr, also Abspaltung der Aethylgruppe, erfolgt ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird das Nitronaphtol gefällt, welches im reinen Zustande den Schmelzp. 164° finden lässt und mit dem bekannten α_2-α_1-Nitronaphtol[1]) identificirt werden konnte. Es krystallisirt aus Wasser in charakteristischen goldgelben Nadeln und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ausserdem wurde ein Quantum des erhaltenen Nitronaphtols der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen, wobei, der Erwartung entsprechend, Phtalsäure erhalten wurde. Die Verbindung ist sonach zweifellos als der α_2-α_1-Nitronaphtoläther anzusprechen.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläther wird die Aethoxylgruppe durch die Amidogruppe substituirt. Zu dieser Umsetzung muss der Nitronaphtoläther mit alkoholischem Ammoniak in ein Rohr eingeschlossen und einem achtstündigen Erhitzen auf 180° bis 200° ausgesetzt werden. Es resultirt auf solche Weise das wohlbekannte α_2-α_1-Nitronaphtylamin[2]), das aus verdünnter Salzsäure in dünnen, orangefarbenen Nadeln krystallisirt und bei 191° schmilzt.

β_1-α_1-Nitronaphtoläthyläther.

Die Fällungsprodukte (resp. Eindampfungsprodukte) aus der Eisessig-(2)- und den Alkohol-Mutterlaugen vom α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläther werden vereinigt und von etwaigen (harzigen) Verunreinigungen, die ungelöst bleiben, aus Petroläther umkrystallisirt. Im reinem Zustande zeigt dann der β_1-α_1-Nitronaphtoläther den Schmelzp. 84° und krystallisirt aus Ligroïn in hellgelben Nadeln. Er ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und kann vom α_2-α_1-Isomeren zweckmässig durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, in dem er beträchtlich leichter löslich ist, getrennt werden. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig.

Die Analyse bestätigte die Verbindung als einen Nitronaphtoläthyläther.

---

[1]) Ber. 6, 342; Ann. Chem. 208, 324; Compt. rend. 52, 1183; Ber. 3, 943; Ann. 183, 228.

[2]) Ann. Chem. 183, 228.

0,3205 Grm. Subst. gaben bei 7° und 731 Mm. Bar. 18,6 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,45	6,7 %.

Um die Stellung der Nitrogruppe festzustellen, wurde die Aethoxylgruppe abgespalten, ein Nitronaphtol erhalten und dieses mit einem bekannten Nitronaphtol identificirt. 2 Grm. der Substanz wurden mit ebensoviel Aetzkali in einem Ueberschuss von Alkohol gekocht bis die Abspaltung der Aethylgruppe nachweisbar war; das Nitronaphtol wurde mit Salzsäure frei gemacht und gereinigt. Es krystallisirt in schmalen, grünlichen, wasserunlöslichen Blättchen vom Schmelzp. 128° und ist identisch mit dem β_1-α_1-Nitronaphtol.[1]) Demgemäss befindet sich die Nitrogruppe in Orthostellung zur Aethoxylgruppe, und das zweite Isomere ist sonach der β_1-α_1-Nitronaphtoläthyläther.

Der β_1-α_1-Nitronaphtoläther unterscheidet sich vom α_2-α_1-Isomeren durch sein indifferentes Verhalten zu alkoholischem Ammoniak. Selbst ein achtstündiges Erhitzen der Verbindung im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak auf 180°—190° lässt den Aether unverändert.

Was noch schliesslich die Ausbeute des β_1-α_1-Aethers anbetrifft, so ist dieselbe eine sehr geringe. Man erhält 2%—4% von der Gesammtmenge des Nitro-α-naphtoläthers. In Folge dessen haben die weiteren Nitrirungsprodukte desselben nicht näher untersucht werden können.

Dinitronaphtoläthyläther aus α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläther.

Der feingepulverte α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläther wird allmählich in die sechsfache Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42—1,43 bei einer Temperatur von ca. —10° unter fortwährendem Schütteln eingetragen und dann sich selbst in der Kältemischung, später im Eisschrank überlassen. Eine wesentlich über 0° stattfindende Temperaturerhöhung wirkt auf die Aethoxylgruppe merklich ein und muss deshalb vermieden werden. Das Nitronaphtoläther geht langsam unter Nitrirung in Lösung und scheidet sich hierauf als Dinitroprodukt krystallinisch aus. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen im Eisschrank wird die Krystallmenge über Asbest abfiltrirt, von der anhaf-

[1]) Ann. Chem. 183, 228. Ber. 8, 625; 15, 1813; 17, 109; 19, 236.

tenden Salpetersäure befreit, getrocknet und — um etwaige Naphtolprodukte zu entfernen — mit Ammoniak behandelt.

1. Bei der Behandlung des so erhaltenen Produktes mit Ligroïn stellte es sich heraus, dass es aus mindestens zwei Verbindungen besteht, von denen die eine in Petroläther löslich, die andere unlöslich ist. Das Gemisch wurde deshalb mehrfach mit Ligroïn ausgekocht, und die erhaltene hellgelbe Lösung der Krystallisation überlassen. Bereits beim Erkalten scheidet sich ein hellgelber, schöner, nadelförmig krystallisirter Körper aus, der in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist, dessen Krystalle im reinen Zustande den Schmelzp. 92°—93° zeigen und mit Wasserdämpfen schwer flüchtig sind. Die Verbindung ist identisch mit dem von Martius[1]) dargestellten Aethyläther des β_1-α_2-α_1-Dinitronaphtols. Martius giebt allerdings den Schmelzp. 88° an, während ich ihn bei 92°—93° gefunden habe; aber die Verbindung schmilzt auch thatsächlich bei etwa 88°, wenn sie vorher ganz fein zerpulvert worden; die ganzen Krystalle haben den höheren Schmelzpunkt.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,1630 Grm. Subst. gaben bei 11° und 744 Mm. Bar. 15,0 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,68	10,7 %.

Um die Stellung der zweiten Nitrogruppe zu bestimmen, wurde derselbe Weg eingeschlagen, wie bei den Mononitroprodukten, vermittelst Abspaltung der Aethoxylgruppe zu einem Dinitronaphtol von bekannter Constitution zu gelangen. Es gelingt denn auch bei diesem Dinitroprodukt sehr leicht, die Aethylgruppe abzuspalten: Das Dinitroprodukt wird mit etwa dem gleichen Gewichte Aetzkali und der 20fachen Menge Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Bereits nach wenigen Minuten beginnt unter Rothfärbung das schwer lösliche Kaliumsalz des Dinitronaphtols sich auszuscheiden, und das Sieden wird dem entsprechend so lange fortgesetzt, als noch eine Ausscheidung desselben stattfindet. Das in dunkelrothen Nadeln ausgefallene Kaliumsalz wird darauf mit Salzsäure zersetzt, und das resultirende Dinitronaphtol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 138°, giebt die für das „Martiusgelb“ charak-

[1]) Z. Chem. **1868**, S. 82.

teristischen Salze und erweist sich mit letzterem als völlig identisch.[1]) Somit ist der Stellungsnachweis als erledigt anzusehen und die Verbindung als der α_2-β_1-α_1-Dinitronaphtoläthyläther anzusprechen.

Der Einfluss der beiden Nitrogruppen auf die Aethoxylgruppen dokumentirt sich nicht nur durch die besonders leicht von Statten gehende Abspaltung derselben, sondern auch durch die Ersetzung der Aethoxylgruppe durch den Amidorest. Der Dinitronaphtoläthyläther geht sehr leicht, mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 180°—200° mehrere Stunden erhitzt, in das entsprechende Dinitronaphtylamin über. Dieses krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp.236° und ist in seinem Habitus von dem bekannten α_2-β_1-α_1-Dinitronaphtylamin[2]) nicht unterschieden.

2. $\alpha = \alpha_2$-α_1-Dinitronaphtoläther.

Die in Petroläther ungelöst zurückgebliebene Fraction wird in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und aus viel Alkohol krystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich in fast reinem Zustande eine in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung aus, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem und warmem Alkohol auszeichnet und sich deshalb aus einem Gemisch leicht isoliren lässt. Sie lässt den Schmelzpunkt 188° finden und tritt im Verhältniss zum beschriebenen Isomeren in geringerer Menge auf.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe.

0,1400 Grm. Substanz gaben bei 11° und 744 Mm. Bar. 12,6 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,68	10,5 %.

Behufs Stellungsnachweises konnte nicht der obige Weg eingeschlagen werden, da diese Verbindung nicht zu einem Dinitronaphtol von bekannter Constitution führen konnte. Es wurde deshalb der Weg der Oxydation gewählt. — Der Dinitronaphtoläther wurde einerseits mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,14, im Rohr auf 200° erhitzt, oxydirt; andererseits wurde der Aether mit alkoholischem Kali gekocht,

[1]) Ann. Chem 134, 375; Z. Ch. [2] 4, 80; Bull. 24, 506; Ann. Chem. 183, 272.

[2]) Ann. Chem. 183, 274. Ber. 8, 574; 19, 2033; 19, 2683.

bis Naphtolbildung eingetreten, und das resultirende Dinitronaphtol — allerdings im unreinen Zustande — vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. In beiden Fällen wurde ein und dasselbe Produkt erhalten: α-Nitrophtalsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt, ihr Anhydrid, Lösungsverhältnisse, Krystallisation identificirt wurde. Der Aether ist demnach als ein $\alpha{=}\alpha_2$-α_1-Dinitronaphtoläther anzusehen. Ob jedoch eine $\alpha_1{=}$- oder eine $\alpha_2{=}$-Verbindung vorliegt, ist bis jetzt zu entscheiden noch nicht gelungen. Diese Frage könnte event. durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das entsprechende Dinitronaphtol und Verwandlung in ein Dinitrochlornaphtalin gelöst werden, welches dann blos mit dem einen oder dem andern der beiden hier in Frage kommenden bekannten Dinitrochlornaphtaline ($\alpha_1{=}\alpha_2$-α_1 oder $\alpha_2{=}\alpha_2$-α_1) zu identificiren wäre.

Unter gewissen Bedingungen geht die Nitrirung des α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläthers, theilweise unter Abspaltung der Aethylgruppe, weiter. Die hierher bezüglichen Trinitro- und Tetranitroprodukte sind in Alkohol leichter löslich, als der $\alpha{=}\alpha_2$-α_1-Dinitronaphtoläther und können durch Eindampfen aus dessen alkoholischer Mutterlauge erhalten werden.

1. Trinitro-naphtoläther ($x{=}\alpha_2 \cdot \beta_1$-$\alpha_1$).

Der Trinitronaphtoläthyläther krystallisirt aus Alkohol in kleinen, hellgelben Blättchen, ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 170°—187°. Der Aether wird durch Ammoniak nicht, wohl aber durch heisse, wässrige Kalilauge angegriffen, wobei Naphtolbildung eintritt.

Eine Stickstoffbestimmung stimmte annähernd auf einen Trinitronaphtoläthyläther.

0,1536 Grm. Substanz gaben bei 16° und 752 Mm. Bar. 19,6 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,7	14,5 %.

(Der Gehalt an Stickstoff ist wahrscheinlich in Folge geringer Beimischungen von Tetranitronaphtol — s. u. — ein wenig zu hoch gefunden.)

2. Tetranitronaphtol.

Das Tetranitronaphtol krystallisirt aus Alkohol in feinen, citronengelben Nädelchen, ist in Alkali löslich und schmilzt bei 215°.

Eine Stickstoffbestimmung sprach für ein Tetranitronaphtol.

0,1580 Grm. Substanz gaben bei 22° und 739 Mm. Bar. 25,0 Ccm. feuchten Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,28	17,3 %.

Dinitronaphtoläthyläther aus β_1-α_1-Nitronaphtoläthyläther.

Ueber die Dinitroderivate des β_1-α_1-Mononitronaphtoläthyläthers kann zur Zeit nur sehr wenig mitgetheilt werden, da der β_1-α_1-Aether in sehr geringer Quantität bei der Nitrirung des α-Naphtoläthers erhalten wird. Es zeigte sich aber die interessante Thatsache, dass nicht in erster Linie der α_2-β_1-α_1-Dinitronaphtoläther entsteht, wie wohl zu erwarten wäre. Es entstehen im Ganzen mindestens zwei Produkte.

1. Von diesen tritt das wohlbekannte und charakterisirte α_2-β_1-α_1-Dinitroprodukt in sehr geringer Quantität, fast nur spurenweise auf.

2. Die in der Hauptmenge entstehende Verbindung löst sich in Petroläther und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen, gelben Nädelchen, die bei ca. 132° schmelzen.

Die nähere Untersuchung der Binitrirung des β_1-α_1-Nitronaphtoläthers kann erst wieder aufgenommen werden, wenn eine ausgiebigere Methode zur Darstellung des letzteren gefunden ist, oder eine grosse Menge des α-Naphtoläthers speciell für diesen Zweck verarbeitet werden wird.

Nitrirung des α-Naphtoläthyläthers mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42—1,43.

Wenn man auf den α-Naphtoläthyläther Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 direct einwirken lässt — es muss dabei für Kühlung gesorgt werden — so entstehen mit Uebersprungung der Mononitroderivate sofort mindestens binitrirte Produkte, und zwar diejenigen, welche durch Weiternitrirung des α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläthers entstehen: also α_2-β_1-α_1- und α_2-α_1-Dinitronaphtoläthyläther.

Die Fortsetzung dieser Arbeit, sowie die Untersuchung der entsprechenden Amidoderivate, wird vorbehalten.

Freiburg i. B., Juni 1891.

Zur Kennzeichnung der Flamme;

von

Nic. Teclu.

An dem von Karl Heumann angegebenen Leuchtgas-Explosionsapparate bemerkte ich während des Versuches eine Flammenerscheinung, welche, der unten erwähnten Publication nach zu schliessen, bisher noch nicht beobachtet wurde.

Hat man nämlich an diesem Apparate, welcher in nebenstehender Zeichnung Fig. 1 wiedergegeben ist, die Flamme des Leuchtgases bei *a* entzündet, dann den weiteren Zufluss des Gases abgesperrt, und den Pfropf bei *b* entfernt, so wird die entstandene, gelbleuchtende Flamme im ersten Augenblicke grösser, bald aber kleiner, indem sie gleichzeitig durch den Zufluss von Luft immer mehr an Leuchtkraft verliert. Nach wenigen Secunden beginnt die Gelbfärbung der Flamme zu verschwinden, indem an derselben ein bläulich gefärbter Saum sichtbar wird; dann bemerkt man bald nur mehr eine gelbe Flammenspitze von einem blaugefärbten Flammensaume überragt, und endlich erlangt die ganze Flamme eine ausgesprochene blaue Färbung. Auch diese Erscheinung währt nicht lange an, es bildet sich in der Flamme ein immer kleiner werdender, grünlich gefärbter Kegel. Dieser verkleinert sich mit steigender Raschheit, stülpt sich endlich in der Röhre um, wo derselbe gesondert als Flamme erscheint, welche der Flasche zueilt, um das dort vorhandene Gemenge von Leuchtgas und Luft zur Explosion zu bringen.

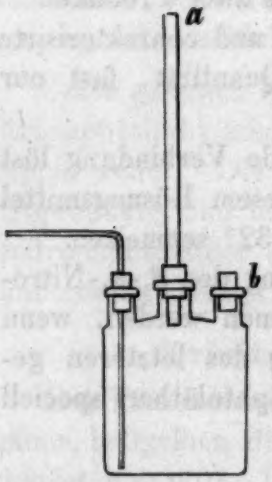


Fig. 1.

Während dieser Zeit, da die Flamme sich in der Röhre senkt, bis zum Erfolgen der Detonation, sieht man nun am

[1]) Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. Fig. 253, S. 413.

oberen Ende der Glasröhre bei *a* die ursprüngliche Flamme ruhig weiterbrennen. Sie hat zwar inzwischen bedeutend an Leuchtkraft verloren, allein sie ist, namentlich bei schwach beleuchteter Umgebung, sehr deutlich wahrnehmbar.

Dieser Versuch veranschaulicht zunächst, dass eine Leuchtgasflamme durch Zutritt von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft unter geeigneten Umständen sich in zwei Flammen spalten kann, von denen die eine an ihrer ursprünglichen Stelle fortbrennt, während die andere in Bewegung nach abwärts gelangt.

Um die Ursachen der hier auftretenden Flammenspaltung einer näheren Betrachtung zu unterziehen, wurde, wie die nebenstehende Zeichnung Fig. 2 ersichtlich macht, dem Heumann'schen Apparate eine andere Form gegeben. Hier ist *A* ein Literglaskolben mit zwei Hälsen *m* und *n*. Im Halse *m* ist die 35 Cm. lange und 10 Mm. weite Röhre mit Kork befestigt, und die Röhre *C* ist die Leuchtgaszuleitungsröhre. Lässt man durch letztere bei *a* Leuchtgas in den Glaskolben eintreten, so kann man nach kurzer Zeit bei *f* die gelbleuchtende Flamme durch Entzünden des durchströmenden Leuchtgases hervorrufen. Sperrt man den Leuchtgaszufluss ab, dann wiederholen sich dieselben Erscheinungen, wie bei dem Heumann'schen Apparate. Wird nun aber durch die Röhre *C* bei *a* im Augenblicke der Flammenspaltung aus einem Gasometer beispielsweise Luft zugeführt, so senkt sich die zur Explosion führende Flamme mit vermehrter Schnelligkeit; wenn man dagegen kurz nach der Flammenspaltung durch die Röhre *C* bei *a* in der Weise Leuchtgas einleitet, dass das Röhrenende *a* in nächster Nähe des Röhrendes *B* bei *g* zu

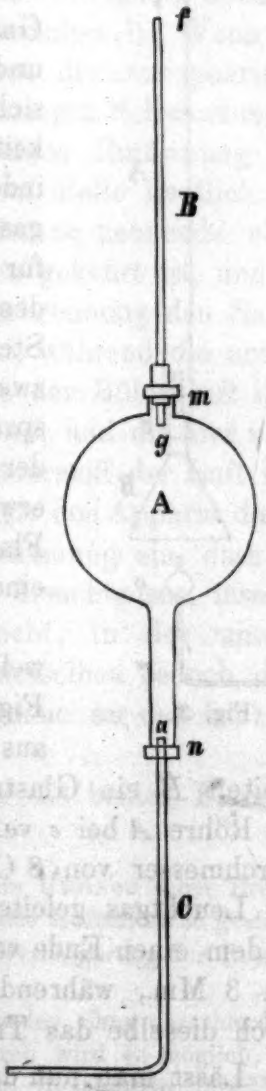


Fig. 2.

stehen kommt, dann sieht man die nach abwärts in Bewegung sich befindende Flamme wieder nach aufwärts steigen. Hieraus ergiebt sich, dass die Geschwindigkeit der Abwärtsbewegung der Flamme, welche gleichbedeutend ist mit dem schnelleren oder langsameren Abbrennen des aus Luft und Leuchtgas bestehenden Gaskörpers, oder der Verbrennungsgeschwindigkeit desselben, abhängig ist vom Sauerstoffgehalte des Gasgemenges, wobei ein zunehmender Sauerstoffgehalt die Verbrennungsgeschwindigkeit steigert, eine Abnahme desselben diese aber verringert. Berücksichtigt man nun, dass sich der abbrennende Gaskörper ebenfalls in Bewegung befindet und diese, ihrer Richtung nach, jener, welche sich durch die Verbrennungsgeschwindigkeit äussert, gerade entgegengesetzt ist, indem das Gemenge von Luft und Leuchtgas nach aufwärts strömt, so ergiebt sich für den jeweiligen Stand der sich bewegenden Flamme im strömenden Gaskörper jene Stelle, welche der Resultirenden aus den zwei entgegengesetzten Bewegungen entspricht. Es gelingt auch, den Versuch in der Weise zu modificiren, dass die vorerwähnten Beziehungen eintreten, und die Flamme des abbrennenden Gaskörpers an einer bestimmten Stelle fixirt wird.

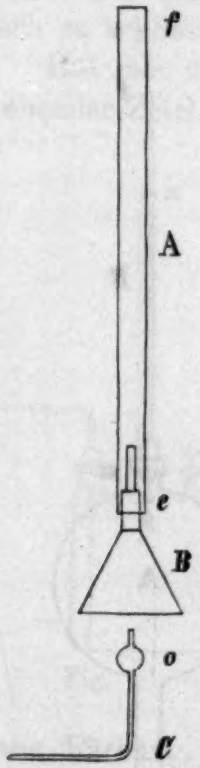


Fig. 3.

Diesem Zwecke entspricht ein Apparat, welcher in der nebenstehenden Zeichnung Fig. 3 beschrieben ist. *A* ist eine Röhre aus Glas von 60 Cm. Länge und 2 Cm. Weite. *B* ein Glastrichter, welcher durch einen Pfropf mit der Röhre *A* bei *e* verbunden ist. Der Trichterrand hat einen Durchmesser von 8 Cm. *C* ist das Glasrohr, durch welches das Leuchtgas geleitet wird. Es ist mit einer Glaskugel *o* an dem einen Ende versehen; die Röhre selbst hat eine Weite von 3 Mm., während die Kugel so gross sein muss, dass durch dieselbe das Trichterrohr verschlossen werden kann.

Lässt man nun das Leuchtgas durch die Röhre *C* strömen, während man das Kugelende derselben anschliessend in das

Trichterrohr bringt, so kann man bald nachher am Röhrenende bei *f* durch Entzünden des ausströmenden Leuchtgases die gelbleuchtende Flamme desselben erhalten. Senkt man aber die Röhre *C*, dann wird durch den entstehenden Zwischenraum zwischen der Kugel und dem Trichter dem Leuchtgase Luft beigemengt. Die Flamme beginnt an Leuchtkraft zu verlieren, sie wird bald bläulich. Es trennt sich bei weiterem Senken, durch Zutritt grösserer Mengen von Luft, welche die Verbrennungsgeschwindigkeit steigern, die stabile Flamme von der beweglichen, und hat man die Röhre *C* entsprechend gesenkt, so gelingt es ohne Schwierigkeit, die bewegliche Flamme an irgend einer Stelle in der Röhre festzuhalten.[1]) Wenn der Gasdruck sich nicht ändert, und auch sonst die atmosphärische Luft ruhig ist, bleiben, abgesehen von geringen Schwankungen, beide Flammen beliebig lange in derselben Entfernung von einander getrennt. Man kann in diesem Falle deutlich beobachten, dass die bläuliche, kaum heiss zu nennende obere Flamme mit ihrer Brandfläche nach oben gekehrt ist, und somit die an derselben vorsichgehende Verbrennung den Sauerstoff aus der umgebenden Luft entnimmt, während die untere, grünlich gefärbte, sehr heisse Flamme in der Röhre mit ihrer Brandfläche nach unten gewendet erscheint, und die hier stattfindende Verbrennung sich durch den Sauerstoff der Luft vollzieht, welcher, dem Leuchtgase beigemengt, den Apparat durchströmt. Hier tritt die auffallende Erscheinung ein, dass ein Theil des in die Röhre *A* strömenden Leuchtgases, insofern der ihm beigemengte Sauerstoff ausreicht, in der unteren Flamme verbrennt, der andere Theil desselben jedoch diese Flamme passirt, und in der oberen Flamme an der Luft zur Verbrennung gelangt.[2])

Durch Heben der Röhre *C* können die beiden Flammen

---

[1]) Statt der Kugelröhre *C* kann auch ein Bunsen'scher Brenner verwendet werden, welcher eine Regulirung des Luftzuflusses gestattet, und die Einrichtung besitzt, eine verstellbare Verlängerung der Brennerröhre zu ermöglichen.

[2]) Die obere Flamme kann ausgelöscht werden, ohne dass hierdurch die untere Flamme beeinflusst würde. Dadurch wird es möglich, jene Gase, welche aus der unteren Flamme aufsteigen, zu sammeln; ihre Untersuchung wird vorbehalten.

einander genähert werden, und bei entsprechender Höhenlage des Rohres steigt die bewegliche Flamme, bis sie ebenfalls über der oberen Mündung der Röhre *A* zu stehen kommt, wo sich dann eine Flammenerscheinung darbietet, welche in allen ihren Eigenschaften der Flamme des Bunsen'schen Brenners entspricht.

Nach diesen Versuchen erscheint demnach die Flamme des Bunsen'schen Brenners aus zwei übereinander gestellten, kegelförmigen Flammen von verschiedener Höhe und gleicher, der Ausströmungsöffnung des Brenners entsprechenden Basis zusammengesetzt. An der Peripherie des grösseren, äusseren Kegels erfolgt bei verhältnissmässig geringerer Hitze die Verbrennung der Leuchtgasbestandtheile, welche durch die untere Flamme unverbrannt emporsteigen, mit dem Sauerstoff der umgebenden atmosphärischen Luft. Im Zwischenraum, welcher durch diese brennende Peripherie und den zweiten inneren Flammenkegel gebildet wird, geht keine Verbrennung vor sich. Dann folgt die innere Flamme, deren Höhe die Resultirende ist aus der Verbrennungsgeschwindigkeit des einströmenden Gasgemenges und seiner Einströmungsgeschwindigkeit. Die Brandfläche derselben ist nach innen gekehrt, und die Verbrennung, welche hier namentlich durch den mit dem Leuchtgas einströmenden Sauerstoff bewirkt wird, erreicht eine sehr gesteigerte Temperatur. Ihre Form ist die eines hohlen Kegels, dessen Innenwandung sich im brennenden Zustande befindet; im Innern desselben findet ebenfalls keine Verbrennung statt.

Die Entfernung zwischen den beiden Flammenhöhen ist eine sehr veränderliche, sowohl bei jenen Brennern, welche eine gleichzeitige Regulirung des Gasgemenges von Leuchtgas und Luft zulassen, als auch bei denen, wo Luft und Leuchtgas gesondert einströmen. Steigt nämlich der Gasdruck, so wird die Gesammtflamme grösser, der Zwischenraum zwischen den beiden Flammen bleibt aber nicht proportional; die innere Flamme wird unverhältnissmässig kleiner. Es wächst somit die Verbrennungsgeschwindigkeit rasch an, demnach mengt sich auch unverhältnissmässig mehr Sauerstoff dem Leuchtgase bei, wodurch auch die Erhöhung der Temperatur im gleichen Maasse erfolgt. Der gesteigerte Gasdruck vermehrt bei den gewöhn-

lichen Brennern die Quantität des sich beimengenden Sauerstoffes nicht bis zur Spaltung, oder dem Einschlagen der Flamme. Setzt man dagegen auf die Mündung eines Gebläses ein Glasrohr auf und entzündet das ausströmende Gas, so lässt sich bei ein und demselben Gasdrucke durch gesteigerte Zufuhr von Luft mittelst des Gebläses das Einschlagen der Flamme leicht bewirken. Im entgegengesetzten Falle nähern sich die beiden Flammen, wenn weniger Sauerstoff zugeführt wird. Es wird die innere Flamme grösser, und gleichzeitig wächst die Gesammtflamme; dann durchbricht eine gelbe Flammenspitze den oberen Theil des inneren Kegels, da der dem Leuchtgas beigemengte Sauerstoff nicht mehr zur vollständigen Verbrennung ausreicht. Die gelbleuchtende Flamme ersetzt immer mehr die innere Flamme, und erreicht hierin ihren Höhepunkt, wenn dem Leuchtgase kein Sauerstoff mehr beigemengt ist. In diesem Falle zeigt das obere Drittel der Flamme die grösste Lichtintensität und sehr scharfe Begrenzungen, der andere Theil dagegen nimmt an Lichtstärke nach unten ab, und erscheint mit einem blauen Flammensaume eingefasst.

Die Stellung der beiden Flammen zueinander lässt sich im Bunsen-Brenner auch dadurch verändern, dass das Zuströmen des Leuchtgases verringert wird; bei fortschreitender Abnahme desselben vermehrt sich relativ der Sauerstoffgehalt des Gemenges so bedeutend, dass ebenfalls eine Flammenspaltung erfolgt; daher das Einschlagen der Flammen in den Bunsen'schen Brenner, wenn die Zufuhr des Leuchtgases allmählich durch Zudrehen des Hahnes von der Gasleitung verringert wird.

Für Versuche über die Beziehungen in der Flamme des Bunsen-Brenners eignen sich Holztafeln ganz besonders. Wenn man solche von etwa 10 Cm. Breite, 20 Cm. Länge und 5 Mm. Dicke benutzt, indem man dieselben entsprechend in die Flamme hält, so erzielt man Brandfiguren, welche sich wegen ihrer Grösse und Schärfe auch für Vorlesungszwecke sehr empfehlen.

Als Versuchsflamme dient am besten eine solche, in welcher die Höhendifferenz der beiden Flammen möglichst bedeutend werden kann. Die gewöhnlichen Brenner zeigen diese Erscheinung in geringem Maasse. Eine Ausnahme bildet hierin

zunächst der Brenner von C. Dessaga (Heidelberg), dessen Construction einen grösseren Zufluss von Sauerstoff ermöglicht; dann der Brenner von Maste, welcher diesbezüglich ersteren weit übertrifft; beim Brenner von Terquem kann der Zufluss von Sauerstoff bis zum Einschlagen der Flamme gesteigert werden, und deshalb eignet sich dieser am meisten zu den angeführten Zwecken.

Man kann in einer solchen Flamme durch horizontales oder verticales Hineinhalten der Tafel Horizontal- oder Längs-

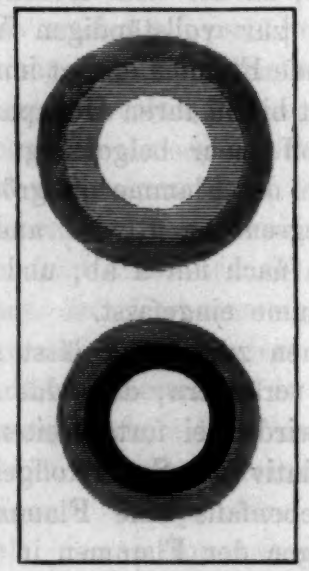


Fig. 4 und 5.

Fig. 6.

Querschnitte der Flamme als Brandfiguren erhalten, wie sie durch die nebenstehenden Figuren 4, 5 und 6 ersichtlich gemacht werden. Diese lassen an der geringeren oder grösseren Intensität der Verkohlung des Holzes deutlich die Temperaturunterschiede der Flammen erkennen, als auch durch die örtlich auftretende Schärfe der Zeichnung in der Brandfigur ersehen, von welcher Richtung der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff zuströmt. Der obere Brandring Fig. 4 erscheint an seinem Umfange dunkler und schärfer; die obere Flamme erhält somit den Sauerstoff aus der umgebenden atmosphärischen Luft, und da das Holz im Innern des Brand-

rings nicht verkohlt, so geht im Innern dieser Flamme keine Verbrennung vor sich. Das Gegentheil beobachtet man bezüglich des Sauerstoffzuflusses in der inneren Flamme. Der Brandring Fig. 5 veranschaulicht, dass in der unteren Flamme die bei weitem tiefer gehende Verkohlung des Holzes von innen nach aussen an Intensität abnimmt. Hier ist es demnach der dem Leuchtgase beigemengte Sauerstoff, welcher die Verbrennung bewirkt, und da im Kern des Brandringes das Holz nicht verkohlt, findet im Innern dieser Flamme ebenfalls keine Verbrennung statt. Die Brandzeichnung Fig. 6 des Längsquerschnitts der Flammen veranschaulicht die kennzeichnende Beschaffenheit derselben noch viel deutlicher, da die Flammen sich in die Holztafel gleichzeitig einbrennen.

Die meist in den chemischen Laboratorien in Anwendung stehenden Brenner, selbst jene von Finkener, Griffin u. s. w. oder der Brenner, welcher von Bunsen zu Flammenreactions-Zwecken angegeben wurde [1]), zeigen selbst bei gesteigertem Gasdrucke nur geringe Höhendifferenzen zwischen ihren inneren und äusseren Flammen. Bei letzterem beginnt an der Stelle der gelbleuchtenden Spitze die innere Flamme schon mit dem Sauerstoff der umgebenden atmosphärischen Luft zu verbrennen; in diesem Falle berühren sich die brennenden Peripherien beider Flammen, und bilden jenen Theil der Reactionsflamme, welcher hier mit dem Namen des brennenden Flammenmantels bezeichnet wird.

So deutlich auch die erwähnten Brandfiguren darauf hinweisen, dass die Verbrennung in der inneren Flamme des Bunsen-Brenners durch den dem Leuchtgase beigemengten Sauerstoff sich vollzieht, ist dessenungeachtet die Unzulänglichkeit desselben für die hier wirklich stattfindende Verbrennung zweifellos. Hierfür spricht zunächst der Umstand, dass wenn die Brennerröhre eines Bunsen-Brenners mit einer gleichhohen, anschliessend verschiebbaren Röhre bekleidet ist, und aus der inneren Röhre das austretende Gasgemenge entzündet wird, die entstehende Flamme durch Heben der verschiebbaren Röhre ebenfalls gehoben wird und nicht an der ursprünglichen Röhrenmündung haften bleibt. Das Gasgemenge, welches durch

[1]) Ann. Chem. 138, 3.

das Brennerrohr strömt, ist demnach nicht brennbar. Dies kann auch in der Weise nachgewiesen werden, dass die metallene Brennerröhre durch eine solche aus Glas ersetzt wird, in welcher die erforderlichen Platindrähte eingeschmolzen sind, um durch das Gasgemenge die electrischen Funken durchschlagen lassen zu können; man kann auch auf diese Weise keine Verbrennung des Gasgemenges bewirken, selbst dann nicht, wenn dasselbe abgesperrt, sich in Ruhe befindet. Auch bei Benutzung des Apparates, welcher das Fixiren der beweglichen Flamme gestattet, kann derselbe Fall beobachtet werden, dadurch nämlich, dass durch die Stellung der Gaszuleitungsröhre, welche eingehalten werden muss, um die gelbleuchtende Flamme in die blaue überzuführen und die innere Flamme sichtbar zu machen, nicht ausreichende Mengen von Sauerstoff der Verbrennung zugeführt werden, weshalb die Flammenspaltung oder das Einschlagen der Flamme sich nicht vollzieht. Wenn man das Gasleitungsrohr nicht von vornherein sehr tief gestellt hat, sieht man, dass die innere Flamme ziemlich rasch sich verkleinert, allein sie senkt sich in die Röhre erst, wenn durch eine tiefere Stellung der Gasleitungsröhre eine grössere Menge Luft dem Leuchtgase sich beimengen kann. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Verbrennung in der inneren Flamme, welche mit ihrer Brandfläche nach innen gekehrt ist, zwar hauptsächlich durch den Sauerstoff, welcher dem Leuchtgase beigemengt ist, stattfindet; sie geht aber überhaupt nur deshalb vor sich, weil das bei der Brennermündung ausströmende, mit Luft gemengte Leuchtgas, so bald es das Brennerrohr verlassen hat, hurch Diffusion mit der äusseren atmosphärischen Luft sauerstoffreicher wird. Auch das Auftreten des blauen Saumes am unteren Theile der gelbleuchtenden Leuchtgasflamme weist auf diesen Vorgang.

Berücksichtigt man endlich, dass durch den Verbrennungsprocess in der inneren Flamme die in derselben nicht verbrannten Bestandtheile des Leuchtgases, gemengt mit Verbrennungsprodukten desselben und Bestandtheilen der atmosphärischen Luft, emporsteigen, so ist es naheliegend, warum die obere Flamme schwächer leuchtet und weniger heiss ist. Weit auffallender treten diese Erscheinungen bei den Flammen

des Explosionsapparates auf, wo die Flammen, nachdem sie sich getrennt haben, bei einer verhältnissmässig grossen Entfernung von einander fortbrennen; die im Zwischenraum zwischen den beiden Flammen eintretende Abkühlung trägt wesentlich an der auffallenden Temperaturabnahme der oberen Flamme bei, und auch die Entleuchtung derselben wird deshalb eine so weitgehende, dass sie bei gewöhnlicher Beleuchtung kaum mehr gesehen werden kann.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener-Handelsakademie, im Juni 1891.

Optische Bestimmung der Albuminmenge in Harn;

von

H. O. G. Ellinger.

Das von Amagat und Jean construirte Oleorefractometer[1]) (Differenz-Refractometer) habe ich folgendermassen zur Bestimmung des im Harn etwa anwesenden Albumins verwendet. Aus einem Theil der vorliegenden Harnprobe wird mittelst Kochen, Zusatz von einem Tropfen verdünnter Essigsäure und Filtriren das Albumin ausgefällt, und dann dem Filtrat Wasser beigesetzt, bis das frühere Volumen erreicht ist. In den von den beiden parallelen Glasplatten zwischen Kollimator und Fernrohr begrenzten Raum wird das Filtrat, in das Prisma dagegen der albuminhaltige Harn gegossen; war der Apparat zuvor auf den Nullpunkt eingestellt, wo die gleiche Flüssigkeit sich in dem erwähnten Raum und in dem Prisma befand, so wird die Grenzlinie zwischen Hell und Dunkel jetzt rechts vom Nullpunkt fallen, und zwar je weiter, je mehr Albumin der Harn enthält. Bei 5 verschiedenen Proben erhielt ich die Ablesungen:

$2^1/_2$ 4 $4^1/_2$ 5 5.

Die bezüglichen Albuminmengen in Promille ergaben sich durch Wägen als:

2,71 4,36 4,94 5,10 5,22.

Die Methode ist somit für eine in der Praxis ziemlich genaue Bestimmung wohl geeignet.

Kopenhagen, im Mai 1891.

---

[1]) S. die frühere Abhandlung des Verf. im vorigen Heft.

Zur Oxydation gemischter Monocarbonylketone der aliphatischen Reihe;

von

Georg Wagner.

Unsere Kenntnisse bezüglich des Verhaltens gemischter Ketone bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen Popoff's, welcher die daraus sich ergebenden Schlüsse zuerst in folgender Weise formulirt hat: „In allen den Fällen, wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, bleibt die Gruppe CO beim Oxydiren stets mit dem einfacheren von ihnen verbunden.“[1]) Dieser Satz hat sich eine grosse Popularität erworben und wird als „Popoff's Gesetz der Oxydation der Ketone“, oder als „Popoff'sche Regel“ noch jetzt in den meisten Lehrbüchern angeführt, obgleich Popoff schon 4 Jahre später nach dessen Erscheinen ihn für unzureichend erkannt und durch die folgenden vier neuen Regeln ersetzt hat.[2])

Regel 3. Sind die beiden mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, so wird stets das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom gleichzeitig mit dem Carbonyl durch Oxydation angegriffen und die Spaltung erfolgt an dieser Stelle.

Regel 4. Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Kohlenstoffatome an Wasserstoffgehalt gleich, die beiden Alkoholradicale also von gleicher Ordnung, aber dabei nicht von gleicher Grösse sind, so wird mit dem Carbonyl derjenige Kohlenstoff oxydirt, welcher dem grösseren Alkoholradical angehört. Das Carbonyl bleibt dann stets mit dem kleineren Alkoholradical vereinigt.

Regel 5. Ketone, welche zwei Alkoholradicale von gleicher Ordnung, gleicher Grösse, aber ungleicher innerer

---

[1]) Butlerow: Lehrbuch der organischen Chemie 1868, 450.

[2]) Die Regeln 1—6, von denen die 1, 2 und 6 von der Oxydation der Ketone im Allgemeinen sprechen, sind in Ann. Chem. **161**, 299—301, die Regel 7 ist etwas später, als die anderen im Journ. russ. chem. Gesell. **4**, 67 veröffentlicht.

Constitution enthalten, werden voraussichtlich so zerfallen, dass mit dem Carbonyl sich dasjenige Alkoholradical zuerst oxydirt, bei welchem der weniger hydrogenisirte Kohlenstoff dem Carbonyl am nächsten steht.

Regel 7. In allen Fällen der Oxydation der Ketone übt ausserdem einen sehr wesentlichen Einfluss die Beständigkeit der einzelnen Alkoholradicale, der Widerstand, welchen sie oxydirenden Agentien entgegensetzen, aus. So erweisen sich die normalen Radicale beständiger, als die Isoradicale, diese letzteren beständiger als die secundären und diese wieder beständiger als die tertiären. Deshalb werden bei der Oxydation der Ketone von dem Carbonyl immer die weniger beständigen Alkyle abgespalten.

Nach dieser neueren Ansicht Popoff's soll also der grösste Einfluss auf den Verlauf der Oxydation gemischter Ketone durch den Hydrogenisationsgrad der mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome, ein untergeordneter durch die Grösse der Radicale und der geringste durch ihre Structur ausgeübt werden.

Beim Beginn der Untersuchungen, deren Resultate[1]) weiter unten mitgetheilt werden, erschienen diese Regeln in folgendem Licht. Die Richtigkeit der Regel 3 schien, wenn man von den Pinakolinen absah, zweifellos zu sein, denn bei der Oxydation der zahlreichen bekannten Ketone, in welchen das eine Radical Methyl, das andere aber ein primäres oder secundäres Alkyl ist, wurde bekanntlich gefunden, dass mit dem Carbonyl stets das erstere vereinigt bleibt.

Ebenso wusste man aus den Versuchen von Popoff und Fuchs[2]), dass Isopropylhexylketon bei der Oxydation, neben CO_2 und Essigsäure, Aceton und Oenanthylsäure giebt, und aus den Versuchen von D. Pawloff[3]), dass Aethylisopropyl-

---

[1]) Ueber die meisten von diesen Resultaten ist in einer in russischer Sprache bereits im Jahre 1884 erschienenen Abhandlung (Journ. russ. chem. Gesell. **16**, 645 u. 695), deren Inhalt dem deutschen Publikum nur durch ein kurzes Referat (Ber. **18**, 181) bekannt ist, berichtet worden. Da aber seit dem Erscheinen besagter Abhandlung mir neue Thatsachen bekannt geworden sind, so ist die vorliegende nicht in allen Stücken mit der früheren übereinstimmend.

[2]) Journ. russ. chem. Gesell. **7**, 304. [3]) Das. **8**, 242.

keton sich zu CO_2, Aceton, Propionsäure und Essigsäure oxydirt. Die Regel 4, welche ein beschränkterer Ausdruck der bekannten „Popoff'schen Regel" ist, stützte sich hingegen auf den Oxydationsverlauf nur eines einzigen Ketons, des Aethylpropylketons, welches nach Popoff's[1]), später von Völker[2]) bestätigter Angabe als einziges Oxydationsprodukt Propionsäure liefern sollte. Popoff[3]) beruft sich freilich noch auf die Entstehung von Pentoylsäure und Propionsäure bei der Oxydation des von Schorlemmer[4]) für Aethylamylketon angesprochenen Ketons, diese Hinweisung ist aber nicht beweisend, da Schorlemmer umgekehrt die Constitution dieses Ketons aus seinem Verhalten bei der Oxydation gefolgert hat und dasselbe folglich, abgesehen von der „Popoff'schen Regel", ebenso gut wie Aethylamylketon auch Propylbutylketon sein kann. Die Regel 5 entbehrte jeglicher thatsächlichen Bestätigung und was endlich die Regel 7 anbelangt, so muss zuerst

[1]) Ann. Chem. **161**, 289.

[2]) Wien. Acad. 2. Abth. **73**, 335.

[3]) A. a. O. S. 298.

[4]) Ann. Chem. **152**, 157. Uebrigens kann die Entstehung der genannten Säuren nicht als streng bewiesen angesehen werden. Das in Rede stehende Keton hat nämlich Schorlemmer durch Oxydation des Alkoholgemisches, welches aus den beim Chloriren des normalen Oktans entstandenen Monochloriden gewonnen wurde, erhalten. Die Trennung der bei der Oxydation desselben entstandenen Säuren geschah durch fractionirte Ausfällung der Silbersalze, wobei 4 Fractionen erhalten wurden, von denen die 3 ersten einen dem Silberpentoat ziemlich nahe kommenden Silbergehalt aufwiesen, die letzte hingegen scharf auf propionsaures Silber stimmende Zahlen gab. Zieht man nun die Unvollkommenheit dieser Trennungsmethode und den Umstand, dass die ersten Fractionen dennoch etwas weniger Silber, als für das Pentoat erforderlich, die letztere aber genau soviel wie das Propionat enthielten, in Betracht, so gelangt man zu der Voraussetzung, dass in besagten Fractionen wahrscheinlich ein Gemenge von Silbercapronat und Silberacetat vorlag und dass also das fragliche Keton Methylhexylketon ist. Dafür spricht auch der Siedepunkt des Alkohols (180°), aus dem es gewonnen, und die Fähigkeit, mit Natriumbisulfid eine krystallinische Verbindung zu bilden. Ausserdem weiss man aus den späteren Untersuchungen Schorlemmer's, dass beim Chloriren der normalen Paraffine das Chlor stets entweder in die Methylgruppe, oder in die mit dieser direct verbundene Methylengruppe eintritt. Deshalb würde die Entstehung der Chloride des Methylamylcarbinols oder Propylbutylcarbinols aus normalem Oktan der allgemeinen Regel widersprechen.

darauf hingewiesen werden, dass der Begriff von der relativen Beständigkeit der Alkoholradicale ein sehr vager ist.

Da nämlich die Alkoholradicale in isolirtem Zustande nicht existiren, so haben sie auch keine selbstständigen Eigenschaften. Diese Eigenschaften hängen ganz und gar von dem Charakter derjenigen Atomgruppen, mit welchen sie in den Verbindungen vereinigt enthalten sind, ab und es giebt ja zahlreiche Fälle, wo bald das eine von zwei Alkylen, bald das andere oxydabler ist. So ist Essigsäure viel weniger oxydabel als Propionsäure, Methylalkohol aber umgekehrt oxydabler als Aethylalkohol.[1]) Die relative Oxydationsfähigkeit der Radicale Methyl und Aethyl ist also diametral verschieden, je nachdem dieselben mit einer Carboxyl- oder Hydroxylgruppe verbunden sind. Ebenso erweist sich bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methyl im Cymolsulfonamid $C_6H_3.CH_3.SO_2NH_2.C_3H_7$ (1:2:4) resistenter als Isopropyl, im β-Cymolsulfonamid

$$C_6H_3.CH_3.SO_2NH_2.C_3H_7 \quad (1:3:4)$$

aber umgekehrt oxydabler.[2])

Die Beständigkeit der Radicale kommt übrigens bei der Oxydation der Ketone gar nicht in Betracht, weil dieselben dabei nicht zersplittert, sondern bloss abgespalten werden; massgebend für den Oxydationsverlauf ist also nur die relative Oxydationsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome. Wenn wir nun die soeben im Allgemeinen besprochene Regel in ihren Einzelheiten betrachten, so ergiebt es sich, dass nach Popoff bei der Oxydation der Ketone a) die tertiären Radicale vornehmlich vor den secundären, b) die letzteren vor den Isoradicalen und c) die Isoradicale vor den normalen abgespalten werden. Von diesen drei Sätzen ist der Satz a von Butlerow[3]) und dann von Wischnegradsky[4]), welche gezeigt haben, dass bei der Oxydation der Pinakoline das Carbinol mit dem tertiären Radical vereinigt bleibt, widerlegt worden; die Sätze b und c sind specielle Fälle der Regeln 3 und 5, bedürfen also keiner besonderen Besprechung.

---

[1]) Auf der grösseren Oxydationsfähigkeit des Methylalkohols beruht bekanntlich eine Prüfungsmethode auf Vorhandensein desselben im Aethylalkohol (Z. anal. Chem. **20**, 584; Bull. **35**, 102.).

[2]) Ira Remsen u. W. Day, Ber. **16**, 2511.

[3]) Ann. Chem. **174**, 125. [4]) Das. **178**, 103.

Anlass zu den nachfolgenden Untersuchungen hat die Beobachtung gegeben, dsss bei der Oxydation des Aethylisobutylketons, zuwider der Regel 4 und 5, Isovaleriansäure und Essigsäure entstehen. Durch dieses von den Regeln nicht vorhergesehene Ergebniss sah ich mich nämlich genöthigt, die Richtigkeit der einzigen, oben erwähnten, von Popoff aufgestellten Thatsache, welche der Regel 4 zu Grunde lag, obwohl diese Thatsache von Völker bestätigt war, einer erneuerten Prüfung zu unterwerfen, und da hierbei ganz unerwartete Resultate erzielt wurden, so erschien es nothwendig, auch andere Ketone in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Ich gehe nun zu der Darlegung der Experimente über, welche in allen Fällen unter gleichen Bedingungen, nämlich mit einem Chromsäuregemisch gleicher Concentration und bei annähernd gleicher Temperatur des siedenden Wasserbades, ausgeführt worden sind.

Aethylpropylketon wurde durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Butyrylchlorid (Siedep. 98°—102°) erhalten. Zur Darstellung des letzteren wurde von Kahlbaum bezogene normale Buttersäure, welche den erforderlichen Siedepunkt hatte, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar war und ein Silbersalz gab, dessen Metallgehalt ganz scharf auf Silberbutyrat stimmte, verwendet. Die Reaction wurde mit 112 Grm. Zinkäthyl[1]) und 170 Grm. Chlorid ausgeführt, und zwar so,

---

[1]) Zinkäthyl wird in meinem Laboratorium seit vielen Jahren in einem cylindrischen, kupfernen Kessel, dessen tubulirter Deckel mit einem Einlegeringe aus Blei sich fest anschrauben lässt, bereitet. Der Tubulus wird mit einem durchborten Korkstopfen, in dessen Bohrung der Vorstoss eines Rückflusskühlers eingesetzt ist, verschlossen. Die Ausbeuten sind, wie aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen ist, im Allgemeinen recht gute, fallen aber relativ desto schlechter aus, je mehr Jodäthyl auf einmal genommen wird.

Angewendete Menge des C_2H_5J:	Ausbeute von $Zn(C_2H_5)$:	Ausbeute von $Zn(C_2H_5)_2$ bezogen auf 100 Grm. C_2H_5J:
200 Grm.	67 Grm.	33,5 Grm.
695 „	220 „	31,6 „
920 „	252 „	27,4 „
1800 „	450 „	25 „

In demselben Kessel bereiten wir auch das Zinkmethyl, wobei aber das obere Ende des Kühlers nach Ladenburgs Vorschrift (Ann. Chem.

dass fast 2 Mol. des letzteren (193 Grm.) auf 1 Mol. des ersteren[1]) zur Einwirkung kamen. Nach dem Versetzen des Reactionsproduktes mit Wasser und der sonst üblichen Behandlung wurden 150 Grm. des über geschmolzener Pottasche entwässerten Rohproduktes, während der Theorie zufolge 160 Grm. sich gebildet haben sollten, gewonnen. Aus diesem Rohprodukt liess sich das vollkommen reine Keton vom Siedep. 122°—123° (745 Mm.) durch Fractioniren leicht abscheiden.[2]) Die Reinheit des Präparats wurde durch zwei Verbrennungen, von denen die erste von Parlinoff ausgeführt war, controlirt.

1. 0,3655 Grm. der Substanz gaben 0,9625 Grm. CO_2 und 0,4010 Grm. H_2O.

2. 0,3895 Grm. der Substanz gaben 1,0280 Grm. CO_2 und 0,4170 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C	72	71,82	71,98 %
H	12	12,18	11,89 „.

Zur Oxydation wurden in zwei Portionen 70 Grm. Keton und eine Lösung von 230 Grm. Kaliumbichromat mit 350 Grm.

173, 147) mit einem Rohr verbunden wird, welches in eine ca. 40 Cm. hohe Quecksilberschicht taucht. Das Erhitzen des Wasserbades wurde, wie bei Ladenburg, nach und nach bis auf 90° gesteigert und die Reaction für erschöpft angesehen, sobald bei dieser Temperatur keine Gasentwicklung wahrnehmbar war. Auf diese Weise wurden nach 5- bis 6 tägigem Erhitzen fast quantitative Ausbeuten, wobei dem Zinkmethyl nur sehr geringe Mengen Methyljodürs beigemengt waren, erzielt. Bei Zugabe von 200 Grm. 1 procent. Natriumamalgams und einigen Tropfen Essigäthers wurden erhalten:

aus 812 Grm. CH_3J : 240 Grm., statt der berechneten 272 Grm. $Zn(CH_3)_2$
„ 1045 „ CH_3J : 300 „ „ „ „ 334 „ $Zn(CH_3)_2$

Das Abdestilliren der Zinkalkyle geschieht aus einem Oelbade bei der möglichst niedrigsten Temperatur.

Hr. Bewad, welcher sich dieser Methode bedient (Ber. 24, 974), hat zu erwähnen vergessen, dass er dieselbe in meinem Laboratorium kennen gelernt hat.

[1]) D. Parloff, Ann. Chem. 188, 138. Die Darstellung dieses Ketons wird etwas eingehender geschildert, weil nach Parloff's Methode bisher nur Aceton und Methyläthylketon dargestellt worden sind.

[2]) Popoff (a. a. O.) bereitete sein Keton aus Butyrylchlorid vom Siedep. 95°—100° und erhielt ein Präparat, welches bei 120° zu sieden begann und zum grössten Theil bis 126° überging.

SO_4H_2 in 3 Lit. Wasser verwendet.[1]) Nach Beendigung der Reaction wurden das rückständige Keton[2]) (ca. 10 Grm.) und die Oxydationsprodukte abdestillirt, wobei man während der Destillation, welche so lange andauerte, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte, das abdestillirte Wasser mehrmals durch neues ersetzte. Das saure Destillat neutralisirte man mit überschüssiger Soda, dampfte die Lösung trocken ein, extrahirte die Salze der organischen Säuren mit Alkohol, trocknete dieselben bei 105° und verwandelte sie vermittelst Isobutylalkohol und SO_4H_2 in die entsprechenden Ester[3]), wobei 115 Grm. des mit schwacher Sodalösung gewaschenen und über geschmolzener Pottasche entwässerten, isobutylalkoholhaltigen Rohprodukts gewonnen wurden. Dieses Produkt unterzog man der systematischen fractionirten Destillation mit Glinsky's Dephlegmator, fing die Fractionen zwischen je 5° auf und gelangte so zu 3 Hauptfractionen: a) 115° – 120° b) 135°—140°, c) 156°—158°, welche bei weiterem Fractioniren ganz constant a) bei 116°—118°, b) bei 136°—137° und c) bei 156,5°—157,5° (755 Mm.) siedeten.

---

[1]) Wie in diesem, so auch in allen übrigen Fällen, wurde die Reaction in der folgenden Weise ausgeführt. Das Keton gab man in einen mit dem Chromsäuregemisch beschickten und mit Rückflusskühler versehenen Kolben, welcher in einem Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis sein Inhalt eine rein grüne Farbe angenommen hatte, wozu 24 bis 72 Stunden erforderlich waren. Das obere Ende des Kühlers stand mit einer Waschflasche in Verbindung. Die aus der Waschflasche austretenden Gase wurden durch einen Geissler'schen Kaliapparat, welcher Baryumhydroxydlösung enthielt, geleitet und auf diese Weise in allen Versuchen die Entstehung von CO_2 constatirt. Das in den Waschflaschen enthaltene Wasser wurde auf Aldehyde geprüft, die Prüfung hat aber kein einziges Mal unzweideutige Resultate gegeben.

[2]) Die Ketone und neutralen Produkte überhaupt wurden von den sauren stets in der folgenden Weise getrennt. Man neutralisirte das erhaltene saure Destillat mit Soda, destillirte dasselbe so lange, als eine ölige Flüssigkeit überging, gab zu dem neuerhaltenen Destillate Pottasche und hob die Oelschicht ab. Der Natriumsalze enthaltende Destillationsrückstand wurde in allen Fällen mit den sauren Destillaten vereinigt.

[3]) Nach Pierre und Puchot (Ann. Chem. 168, 271). Bei der Berechnung der zur Aetherification nöthigen Isobutylalkoholmenge wurde das Salzgemenge für Natriumpropionat angenommen.

Die Mengen der einzelnen Fractionen waren annähernd die nachstehenden:

1.	Bis 115°	20	Grm.
2.	115°—120°	28	„
3.	120°—135°	12	„
4.	135°—140°	15	„
5.	140°—156°	10	„
6.	156°—158°	25	„
		110	Grm.

Schon die Resultate der fractionirten Destillation wiesen darauf hin, dass hier die Ester der Essigsäure (Siedep. 116,5°), der Propionsäure (Siedep. 135,7°) und der Buttersäure (Siedep. 156,9°) vorlagen und die eingehende Untersuchung der einzelnen Fractionen hat diese Hinweisung auch wirklich bestätigt. Die Ester wurden durch Barytwasser verseift, der Ueberschuss des Baryts durch CO_2 entfernt, die Baryumsalze vermittelst Soda in die Natriumsalze übergeführt, die eingeengten Lösungen der letzteren einer successiven Destillation mit ungenügenden Mengen von Schwefelsäure unterworfen[1]) und die einelnen Destillate, jedes für sich, durch Erwärmen mit Silbercarbonat abgesättigt.

Die so gewonnenen Fractionen der Silbersalze aus dem Ester 116°—118° krystallisirten beim Abkühlen der heissen Lösungen in den für das Silberacetat charakteristischen Nadeln.

1.	0,5503	Grm.	des	Salzes	gaben	0,3544 Grm.	= 64,40 % Ag.
2.	0,3086	„	„	„	„	0,1986 „	= 64,35 „ Ag.
4.	0,3357	„	„	„	„	0,2165 „	= 64,49 „ Ag.
						Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	= 64,67 % Ag.

Die vier ersten Fractionen der Silbersalze aus dem Ester 136°—137° krystallisirten in Nadeln, die fünfte aber, welche schwach sauer reagirte, in kleinen, glänzenden Blättchen.

1.	0,1339	Grm.	des	Salzes	gaben	0.0796 Grm.	= 59,45 % Ag.
4.	0,2428	„	„	„	„	0,1440 „	= 59,30 „ Ag.
5.	0,5708	„	„	„	„	0,3406 „	= 59,67 „ Ag.
						Berechnet für $C_2H_5AgO_2$	= 59,66 % Ag.

Der Ester 156,5°—157,5° lieferte Silbersalze, welche in weissen, dendritartig verzweigten Nadeln krystallisirten.

[1]) Schorlemmer, Ann. Chem. 161, 269.

1. 0,3204 Grm. des Salzes gaben 0,1772 Grm. = 55,30 % Ag.
4. 0,5180 „ „ „ „ 0,2865 „ = 55,30 „ Ag.
5. 0,5641 „ „ „ „ 0,3127 „ = 55,43 „ Ag.

Berechnet für $C_4H_7AgO_2$ = 55,38 % Ag.

Ein Theil der Säure aus dem letzteren Ester wurde in das Kalksalz umgewandelt. Dieses krystallisirte im Exsiccator in glänzenden rhombischen Tafeln, welche sich als reines Calciumbutyrat erwiesen.

0,8663 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0671 Grm. = 7,74 % H_2O; berechnet für $\{(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O\}$ = 7,75 % H_2O.

0,4524 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2872 Grm. $CaSO_4$ = 18,65 % Ca; berechnet für $(C_4H_7O_2)Ca$ = 18,68 % Ca.

Die Mutterlauge des Calciumsalzes wurde in eine Röhre eingeschmolzen. Beim Erwärmen im Wasserbade erstarrte der Röhreninhalt vollständig und verflüssigte sich wieder vollständig nach längerem Liegen im Zimmer.

Hiernach darf wohl als festgestellt betrachtet werden, dass die Oxydationsprodukte des Aethylpropylketons aus Buttersäure, Propionsäure[1]) und Essigsäure bestehen. Wenn wir nun bedenken, dass die Propionsäure nicht als ein Oxydationsprodukt der Buttersäure angesehen werden kann, da letztere[2]) bei der Oxydation mit Chromsäuremischung nur Essigsäure und CO_2 liefert, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass Aethylpropylketon sich in zwei Richtungen oxydirt, wobei einerseits Buttersäure und Essigsäure, andererseits 2 Mol. Propionsäure entstehen:

1. $C_2H_5 . CO . C_3H_7 \longrightarrow C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2$.
2. $C_2H_5 . CO . C_3H_7 \longrightarrow 2C_3H_6O_2$.

Später werden wir sehen, dass dieser doppelte Oxydationsverlauf nicht vereinzelt dasteht, sondern bei der Oxydation fast aller gemischten Ketone stattfindet, jetzt aber mag darauf hingewiesen werden, dass die Reaction hauptsächlich in der ersten Richtung verläuft und diese Hauptreaction zu der Nebenreaction annähernd in dem Verhältnisse 2 : 1 steht. Dies er-

[1]) In den früheren Versuchen (Ber. 15, 1194), welche in der allgemein üblichen Weise mit geringen Ketonmengen ausgeführt waren, liess sich die Propionsäure nicht constatiren, weshalb ich Buttersäure und Essigsäure als die alleinigen Oxydationsprodukte angesprochen habe.

[2]) Grünzweig, Ann. Chem. 162, 200; Hecht, Ber. 11, 1053.

giebt sich aus den Gewichten der Hauptfractionen der Ester 4 und 6 und aus der Zusammensetzung und den Gewichten der Zwischenfractionen 3 und 5, von welchen letzteren, wie aus Nachstehendem zu ersehen ist, die Fraction 3 annähernd aus gleichviel Molekülen Isobutylacetat und Propionat und die fünfte aus molekularen Mengen des letzteren und Isobutylbutyrat bestand. Diese beiden Zwischenfractionen wurden in der oben angegebenen Weise verseift und die Lösungen der Baryumsalze, nach Entfernung des Baryumcarbonats, vorsichtig trocken eingedampft. Die Rückstände wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen von geringen Mengen ausgeschiedenen Baryumcarbonats abfiltrirt, wieder trocken eingedampft, die zurückgebliebenen Salze bei 140° getrocknet und dann analysirt:

									Berechnet für $C_5H_9O_4Ba$ = 50,9 % Ba.	
1.	0,4477	Grm.	Salz	aus	Fract.	3	gaben	0,3870 Grm.	$BaSO_4$ = 50,8 %	Ba.
2.	0,3243	„	„	„	„	3	„	0,2805 „	$BaSO_4$ = 50,8 „	Ba.
3.	0,4323	„	„	„	„	5	„	0,3371 „	$BaSO_4$ = 45,8 „	Ba.
4.	0,5332	„	„	„	„	5	„	0,4178 „	$BaSO_4$ = 46,0 „	Ba.
									Berechnet für $C_7H_{12}O_4Ba$ = 46,1 %	Ba.

Auf diese Weise berechnen sich 30,3 Grm. Isobutylbutyrat und 26 Grm. Isobutylpropionat, während dem oben gegebenen Verhältnisse entsprechend 27 Grm. des letzteren Esters gewonnen werden müssten.

Dieses Verhältniss kann selbstverständlich nur annähernd richtig sein, denn einmal verläuft die Oxydation ja nicht quantitativ, sodann werden die primären Oxydationsprodukte zum Theil weiter oxydirt und endlich ist die Gewinnung und Trennung der Oxydationsprodukte mit beträchtlichen Verlusten verknüpft. Diese Uebelstände werden aber wohl hauptsächlich die absoluten und nicht die relativen Mengen, in welchen die Buttersäure und Propionsäure entstanden waren, beeinflussen, denn wir haben keine Ursache anzunehmen, es wäre von der Buttersäure eine um Erhebliches verschiedene Menge, als von der Propionsäure, weiter oxydirt worden. Wenn also das in Rede stehende Verhältniss keinen Anspruch auf Genauigkeit haben kann, so sind andererseits auch keine triftigen Gründe vorhanden, seine annähernde Richtigkeit zu bezweifeln.

Da diese Ergebnisse in einem schroffen Widerspruche mit der Popoff-Völker'schen Angabe, zufolge welcher Aethyl-

propylketon als einziges Oxydationsprodukt Propionsäure liefern soll, stehen und der Versuch, welcher sie ergeben, nicht vollkommen unter denselben Bedingungen, wie bei Popoff, ausgeführt war, so habe ich denselben unter Befolgung der letzteren mit 5 Grm. Keton wiederholt, trennte aber die entstandenen Säuren, abweichend von Popoff, nicht durch fractionirte Fällung der Kalksalze mit Silbernitrat, sondern durch successive Destillation der Natriumsalzlösung mit ungenügenden Mengen von Schwefelsäure und gelangte so, auf dem oben angegebenen Wege, zu folgenden Silbersalzen:

	Berechnet für $C_4H_7AgO_2$					= 55,38 %	Ag.
1.	0,3979	Grm.	Salz	gaben	0,2233	Grm. = 56,11 %	Ag.
2.	0,3117	„	„	„	0,1753	„ = 56,24 „	Ag.
3.	0,2294	„	„	„	0,1302	„ = 56,75 „	Ag.
4.	0,1945	„	„	„	0,1158	„ = 59,02 „	Ag.
5.	0,1989	„	„	„	0,1273	„ = 64,00 „	Ag.
	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$					= 64,67 %	Ag.

Hiernach kann die Abweichung meiner Beobachtungen von den Angaben Popoff's und Völker's nur darin eine Erklärung finden, dass diese Forscher mit sehr geringen Mengen Materials operirt und zur Trennung der Säuren nicht die besten Wege eingeschlagen haben.

Nachdem auf diese Weise der Grundpfeiler der „Popoff'schen Regel" sich als nichtig ergeben, erschien es angemessen, die gewonnenen Resultate durch das Studium anderer Ketone zu verallgemeinern. Von den letzteren habe ich zuerst solche gewählt, in denen, wie beim Aethylpropylketon, die Radicale nur der Grösse nach verschieden sind. Es sind dies Aethylhexylketon und Propylhexylketon.

Aethylhexylketon wurde durch Oxydation des correspondirenden secundären Alkohols (Siedep. 194,5°—195°), den ich durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Oenanthol erhalten habe, dargestellt. Es ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche einen scharfen, gewürzhaften Geruch hat und in der Kältemischung zu langen Prismen vom Schmelzp. −8° erstarrt. Sein Siedepunkt liegt bei 190° (752 Mm.) und sein spec. Gew. wurde bei 0° = 0,840, bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0,825 gefunden.

0,2273 Grm. der Substanz gaben 0,6337 Grm. CO_2 u. 0,2593 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,05	76,03 %
H	12,67	12,67 „.

Zur Oxydation wurden 50 Grm. des bei der oben angegebenen Temperatur ganz constant siedenden Ketons und soviel Chromsäuregemisch[1]) genommen, dass auf 1 Mol. Keton etwas mehr als 3 At. O in Einwirkung kommen konnten. Die von Kohlensäureentwicklung begleitete Reaction verlief sehr träge, so dass selbst nach 72stündigem Erhitzen das Chromsäuregemisch nicht vollständig reducirt war.

Die flüchtigen Oxydationsprodukte wurden anfangs mit Wasserdampf, später ohne denselben, übergetrieben[2]) und das saure Destillat mit Natronlauge abgesättigt, wobei die über dem Wasser schwimmende Oelschicht sich beträchtlich verringerte. Nach dem Abheben des ungelöst gebliebenen Oels, welches sich als unverändertes Keton erwies, wurde die alkalische Flüssigkeit eingeengt und durch Schwefelsäure zersetzt. Die in der Glaubersalzlösung unlösliche saure Oelschicht wurde abgehoben, mit wenig Wasser wiederholt gewaschen, dann über Natriumsulfat nnd schliesslich über Phosphorsäureanhydrid entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach anhaltendem Fractioniren gelang es, zwei Hauptfractionen abzuscheiden, von denen die eine, ca. 7,5 Grm. betragende, bei 217°—220° siedete, während die andere, beinahe viermal kleinere (ca. 2 Grm.) zwischen 200°—205° überging.

Die Säure vom Siedep. 217°—220° hatte einen schwachen Talggeruch, war in Wasser kaum löslich, wurde aber in der Kältemischung nicht fest. Aus derselben wurden, vermittelst der Carbonate, das Baryum- und das Calciumsalz dargestellt.

Das Baryumsalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$, krystallisirte beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung in kleinen, irisirenden und beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator in

---

[1]) Die Zusammensetzung des Chromsäuregemisches war in allen Fällen der bei Aethylpropylketon angeführten gleich.

[2]) Der Rückstand wurde ausgeäthert und so in sehr geringer Menge eine krystallinische Säure, deren Kalksalz in Wasser löslich war (Bernsteinsäure?), extrahirt.

ziemlich dicken, zugespitzten Blättchen. Das Salz war wasserfrei und schmolz bei ca. 240°.

0,6255 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,3695 Grm. SO_4Ba = 34,72% Ba; berechnet = 34,68% Ba.

Das Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, krystallisirte beim Abkühlen der heissen Lösung in zu Büscheln vereinigten dünnen Nadeln, welche sich zwischen Fliesspapier zu einer silberglänzenden, verfilzten Masse zusammendrücken liessen.

0,5310 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0308 Grm. H_2O und gaben 0,2310 Grm. SO_4Ca.

	Ber. f. $(C_7H_{13}O_2)_2Ca+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,70	5,80%
Ca	12,66	12,80 „.

Das Silbersalz erhielt man durch Fällen der Mutterlaugen der beiden vorhergehenden Salze mit Silbernitrat. Der entstandene Niederschlag, sehr schwer in heissem Wasser löslich, krystallisirte beim Abkühlen der Lösung in kleinen, dünnen Nädelchen.

1. 0,2235 Grm. des Salzes gaben 0,1023 Grm. = 45,85% Ag.
2. 0,1408 „ „ „ „ 0,0644 „ = 45,76 „ Ag.

Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$ = 45,57% Ag.

Die untersuchte Säure erweist sich hiernach identisch mit der Oenanthylsäure (Siedep. 223°—224°), von der sie nur durch den etwas niedrigeren Siedepunkt und die Unfähigkeit, in der Kältemischung zu erstarren abweicht. Diese Abweichungen finden jedoch in der unvollkommenen Reinheit des Präparats eine genügende Erklärung.

Die Säure vom Siedep. 200°—205° gab sich als normale Capronsäure zu erkennen. Das Calciumsalz derselben, durch Digeriren der Säure bei 50°—60° mit Calciumcarbonat dargestellt, schied sich, nach wiederholtem Umkrystallisiren, beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator in kleinen, zu Büscheln vereinigten Blättchen aus.

0,4704 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei ca. 120° 0,0300 Grm. H_2O und gaben 0,2229 Grm. SO_4Ca.

	Ber. f. $(C_6H_{11}O_2)_2Ca+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,25	6,37%
Ca	13,89	13,92 „.

Die Mutterlaugen dieses Salzes wurden durch Silbernitrat fractionirt ausgefällt. Die mit Wasser gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Niederschläge gaben beim Glühen:

1.	0,3379	Grm.	des	Salzes	gaben	0,1622	Grm.	= 48,00 % Ag.
2.	0,1540	„	„	„	„	0,0741	„	= 48,11 „ Ag.
3.	0,2655	„	„	„	„	0,1290	„	= 48,58 „ Ag.
4.	0,1302	„	„	„	„	0,0641	„	= 49,23 „ Ag.

Berechnet für $C_6H_{11}AgO_2$ = 48,43 % Ag.

Die Zwischenfraction, vom Siedep. 205°—217°, und die unter 200° siedende, wurde jede für sich in die Kalksalze übergeführt, diese durch Silbernitrat fractionsweise ausgefällt und die Silbersalze geglüht, wonach erstere sich als ein Gemenge von Oenanthylsäure und Capronsäure, die letztere aber als ein Gemenge von Capronsäure mit einer geringen Menge einer kohlenstoffärmeren Säure kennzeichnete.

Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$ = 45,57 % Ag.

205°—217°	1.	0,3155	Grm.	des	Salzes	gaben	0,1460	Grm.	= 46,27 % Ag.
	2.	0,1875	„	„	„	„	0,0870	„	= 46,40 „ Ag.
	3.	0,2714	„	„	„	„	0,1280	„	= 47,16 „ Ag.
	4.	0,2655	„	„	„	„	0,1275	„	= 47,80 „ Ag.
	5.	0,3379	„	„	„	„	0,1622	„	= 48,00 „ Ag.
unt. 200°	1.	0,1315	„	„	„	„	0,0643	„	= 48,99 „ Ag.
	2.	0,1949	„	„	„	„	0,0969	„	= 49,71 „ Ag.
	3.	0,0694	„	„	„	„	0,0350	„	= 50,43 „ Ag.

Berechnet für $C_6H_{11}AgO_2$ = 48,43 % Ag.

Die in der Glaubersalzlösung zurückgebliebenen Säuren wurden abdestillirt, die Destillate mit den Waschwässern von den in Wasser unlöslichen Säuren vereinigt, mit Soda neutralisirt, eingeengt, mit unzureichenden Schwefelsäuremengen der fractionirten Destillation unterworfen und schliesslich in die folgenden Fractionen der Silbersalze übergeführt:

Berechnet für $C_3H_5AgO_2$ = 59,66 % Ag.

1.	0,1114	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0580	Grm.	= 52,06 % Ag.
2.	0,1221	„	„	„	„	0,0710	„	= 58,14 „ Ag.
3.	0,2378	„	„	„	„	0,1456	„	= 61,22 „ Ag.
4.	0,2048	„	„	„	„	0,1247	„	= 60,88 „ Ag.
5.	0,3126	„	„	„	„	0,1938	„	= 61,99 „ Ag.
6.	0,2705	„	„	„	„	0,1695	„	= 62,66 „ Ag.
7.	0,2923	„	„	„	„	0,1850	„	= 63,29 „ Ag.
8.	0,6791	„	„	„	„	0,4320	„	= 63,61 „ Ag.
9.	0,9398	„	„	„	„	0,6035	„	= 64,21 „ Ag.
10.	1,0751	„	„	„	„	0,6936	„	= 64,51 „ Ag.
11.	0,4856	„	„	„	„	0,3136	„	= 64,58 „ Ag.

Berechnet für $C_2H_3AgO_2$ = 64,67 % Ag.

Aus der allmählichen Steigerung des Silbergehaltes in den aufeinander folgenden Fractionen ergiebt sich, dass hier ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure, denen in geringer Menge eine kohlenstoffreichere Säure beigemengt war, vorlag, denn eine so successive Veränderung in der Zusammensetzung der einzelnen Fractionen kann nur bei zwei benachbarten homologen Säuren stattfinden, während zwei nichtbenachbarte, z. B. Essigsäure und Buttersäure, bei dieser Trennungsmethode sich scharf abgrenzen lassen.

Wenn wir nun die erlangten Resultate zusammenstellen, so zeigt sich, dass bei der Oxydation des Aethylhexylketons Oenanthylsäure, Capronsäure, Propionsäure und Essigsäure entstanden waren. Von diesen vier Säuren können zwar die beiden letzteren durch Oxydation der ersteren entstehen, nicht aber die Capronsäure aus Oenanthylsäure, da nach Erlenmeyer[1]) die zuletzt genannte Säure unter dem Einflusse des Chromsäuregemisches, neben CO_2 und Bernsteinsäure, bloss Propion-, Essig- und Ameisensäure liefert. Es ist also anzunehmen, dass Aethylhexylketon, ebenso wie Aethylpropylketon, sich in zwei Richtungen oxydirt. Bei der einen, Hauptrichtung, entstehen Oenanthylsäure und Essigsäure:

$$C_2H_5 . CO . C_6H_{13} \longrightarrow C_2H_4O_2 + C_7H_{14}O_2,$$

bei der anderen Capronsäure und Propionsäure:

$$C_2H_5 . CO . C_6H_{13} \longrightarrow C_3H_6O_2 + C_6H_{12}O_2.$$

Ausserdem ergiebt sich aus einem Vergleich der Mengenverhältnisse, in denen die Oenanthylsäure und Capronsäure erhalten waren, dass das Verhältniss der Haupt- zur Nebenreaction jedenfalls grösser als beim Aethylpropylketon ist, aber schwerlich 3:1 überschreitet.

Propylhexylketon wurde, ebenso wie das soeben beschriebene, durch Oxydation des correspondirenden Alkohols (Siedep. 210°—211° bei 759 Mm.), den ich durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Oenanthol erhalten habe, dargestellt. Es siedet ganz constant bei 206°—207° (753 Mm.) und erstarrt in der Kältemischung in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei −9,5°—−9° schmelzen. In seinem Geruche und

[1]) Ber. 10, 637.

überhaupt in den äusserlichen Eigenschaften ist es dem Aethylhexylketon sehr ähnlich. Sein spec. Gew. ist bei $0^0 = 0{,}839$ und bei 20,5°, auf Wasser bei 0^0 bezogen, $= 0{,}824$. Die Reinheit des Präparats ergiebt sich aus der folgenden Analyse:

0,2477 Grm. der Substanz gaben 0,6977 Grm. CO_2 u. 0,2848 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,92	76,81 %
H	12,81	12,77 „.

Die Oxydationsprodukte dieses Ketons konnten wegen Mangels an Material nicht so eingehend, wie bei den früheren, studirt werden. Propylhexylketon ist sehr schwer oxydabel, so dass es selbst nach 96 stündigem Erhitzen nicht gelungen war, die 5 Grm. Keton, über welche ich disponirte, vollkommen zu oxydiren. Die entstandenen Säuren wurden abdestillirt, in die Natriumsalze übergeführt, und diese in der mehrmals erwähnten Weise der fractionirten Destillation mit ungenügenden Schwefelsäuremengen unterworfen. Das erste Destillat, welches so lange gesammelt wurde, bis Oeltropfen übergingen, wurde in der Wärme mit Baryumcarbonat abgesättigt. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung schied sich die Krystallisation 1 aus. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation wurde eingeengt und auf diese Weise die zweite, sodann die dritte und vierte Krystallisation gewonnen.

Die erste Krystallisation, welche augenscheinlich grösser, als alle anderen zusammen, war, wurde zwei Mal umkrystallisirt, wonach beim langsamen Abkühlen der Lösung lange, breite, glänzende, für das Baryumönanthylat charakteristische Nadeln anschossen.

0,3218 Grm. des Salzes gaben 0,1905 Grm. SO_4Ba = 34,8 % Ba; berechnet 34, 8 % Ba (auf Oenanthylat).

Die Mutterlauge von diesen Nadeln wurde mit Silbernitrat ausgefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hatte den Metallgehalt des Silberönanthylats.

0,3116 Grm. des Salzes gaben 0,1423 Grm. = 45,66 % Ag; berechnet 45,57 % Ag.

Die dritte Krystallisation der Baryumsalze schied sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren in glänzenden Täfelchen oder Blättchen aus, welche dem normalen Baryumcapronat sehr ähnlich, aber in einer für die Untersuchung unzureichenden

Menge erhalten waren. Die Mutterlauge von diesem Salze wurde mit den übrigen Fällungen und Mutterlaugen der Baryumsalze vereinigt und durch Silbernitrat ausgefällt.

1. 0,1362 Grm. des Salzes gaben 0,0667 Grm. = 47,50 % Ag.
2. 0,1990 „ „ „ „ 0,0953 „ = 47,88 „ Ag.
3. 0,2911 „ „ „ „ 0,1512 „ = 51,94 „ Ag.

Das zweite und die nachfolgenden Destillate von den Natriumsalzen wurden, wie üblich, in die Silbersalze übergeführt.

1. 0,2911 Grm. des Salzes gaben 0,1512 Grm. = 51,94 % Ag.
2. 0,1125 „ „ „ „ 0,0642 „ = 57,0 „ Ag.
3. 0,1580 „ „ „ „ 0,0930 „ = 58,85 „ Ag.

Berechnet für $C_5H_5AgO_2$ = 59,66 % Ag.

Als vollkommen festgestellt kann hiermit die Bildung der Oenanthylsäure und Propionsäure betrachtet werden; aus der Unvollkommenheit, mit welcher diese Säuren sich trennen liessen, geht aber mit der grössten Wahrscheinlichkeit hervor, dass denselben die beiden anderen erwarteten Säuren — Capronsäure und Buttersäure — beigemengt waren.

Nachdem durch diese drei Oxydationsversuche die Unrichtigkeit der Regel 4 von Popoff erwiesen ist, gehen wir zur Prüfung der Regel 5, d. h. zu der Untersuchung eines solchen Ketons über, in welchem die mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome, ebenso wie in den vorherbeschriebenen, gleich hydrogenisirt, die Radicale aber ungleich constituirt sind.

Aethylisobutylketon. Bei der Darstellung dieses Ketons ging ich von der synthetischen Isopropylessigsäure, welche mir von meinem Freunde A. Pawlinoff[1]), dem auch an dieser

[1]) Bei der Darstellung dieser Säure befolgte Pawlinoff die Vorschrift von Schmidt und Sachtleben (Ann. Chem. 193, 94) mit dem Unterschiede, dass er die Reaction zwischen Cyankalium und Isobutyljodür nicht in Glasflaschen, sondern in einer gusseisernen Retorte, wie die zur Darstellung des Sauerstoffs aus Manganoxyd dienenden, vor sich gehen liess, wodurch die Möglichkeit gegeben war, 300 Grm. Jodür auf ein Mal in Arbeit zu nehmen. Die Retorte wurde durch einen mit Eisendraht befestigten Kautschukstopfen verschlossen und im Wasserbade mehrere Tage erwärmt. Das von Schmidt und Sachtleben angewendete Absaugen des Nitrils von den Salzen wurde weggelassen, und die Trennung durch Destillation, welche so lange fortgesetzt wurde, bis eine Ver-

Stelle zu danken ich für eine angenehme Pflicht halte, mit Bereitwilligkeit zur Disposition gestellt wurde. Diese Säure siedete ganz constant bei 175° (749 Mm.) und lieferte das gleichfalls ganz constant bei 116°—116,5° siedende Chloranhydrid. Die Gewinnung des Ketons geschah in der gewöhnlichen Weise, wobei auf 1 Mol. Zinkäthyl 1,5 Mol. des Chlorids verwendet wurden. Es ist eine angenehm pfeffermünzartig riechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von dem Siedep. 134,5° bis 135° (735 Mm.), deren spec. Gew. bei 0° = 0,829 und bei 17° auf Wasser bei 0° bezogen = 0,815 gefunden wurde.

0,3455 Grm. der Substanz gaben 0,9334 Grm. CO_2 u. 0,3859 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,68	73,68 %
H	12,28	12,40 „.

Die Oxydation wurde mit 60 Grm. Keton, auf welche ein Chromsäuregemisch, bestehend aus 160 Grm. Kaliumbichromat, 240 Grm. Schwefelsäure und 2120 Grm. Wasser, zur Einwirkung kam, ausgeführt. Von neutralen Produkten wurde, ausser rückständigem Aethylisobutylketon, in geringer Menge Aceton erhalten. Die Trennung dieser beiden Ketone geschah durch Schütteln des Gemenges mit Natriumbisulfidlösung, in welcher Aethylisobutylketon unlöslich ist. Das aus der Lösung abgeschiedene Aceton siedete bei 55°—57°.

Die erschöpfend abdestillirten Säuren wurden in die Natriumsalze übergeführt, letztere in trocknem Zustande mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 2 Thle. Wasser) zersetzt, die über den Glaubersalzkrystallen schwimmende Oelschicht abgehoben, über Phosphorsäureanhydrid entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise gelang es, aus 40 Grm. Rohprodukt ca. 20 Grm. vom Siedep. 170°—176°, ungefähr 0,5 Grm. einer höher siedenden und ca. 2,5 Grm. zwischen 120°—170° übergehender Säure abzuscheiden, während der Rest unter 120° siedete.

---

zögerung derselben bemerkt wurde, ausgeführt. Sobald dieser Punkt erreicht war, liess man die Retorte abkühlen, beschickte sie mit Wasser und destillirte nun ihren Inhalt erschöpfend ab. Zu der Zersetzung mit Kalilauge wurde das rohe Destillat direct verwendet und so aus 1050 Grm. Isobutyljodür 422 Grm. fast vollständig bei 175° siedender Säure, während die Theorie 580 Grm. verlangt, erhalten.

Aus der Fraction 170°—176° liess sich durch erneuerte Destillation reine Isopropylessigsäure vom Siedep. 174°—176°, deren Zusammensetzung durch Analyse des Silber- und Zinksalzes[1]) verificirt wurde, gewinnen.

Das Silbersalz, dargestellt durch Erwärmen der Säure mit Silbercarbonat, krystallisirte, wie es dem isopropylessigsauren Silber eigen ist, aus neutraler Lösung in glänzenden Schuppen und aus der sauren in grossen glänzenden Platten.

0,5856 Grm. des Salzes gaben 0,3022 Grm. = 51,60 % Ag; berechnet 51,67 % Ag.

Das nach Schmidt und Sachtleben[2]) dargestellte Zinksalz erwies sich gleichfalls in jeder Hinsicht mit dem von ihnen untersuchten isopropylessigsaurem Zink identisch. Beim Verdunsten im Exsiccator schieden sich nämlich grosse, glänzende Blättchen aus, während die in eine Röhre eingeschmolzene Mutterlauge derselben beim Erwärmen auf 50° Krystalle, welche nach dem Abkühlen, zwar langsam, jedoch vollständig wieder in Lösung übergingen, beim Erhitzen in siedendem Wasser aber eine in der Kälte nur zum Theil lösliche Fällung gab. Die Zusammensetzung des Salzes ergiebt sich aus Nachfolgendem:

1. 0,8745 Grm. des zwischen Fliesspapier gut abgepressten Salzes verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0,1050 Grm. H_2O.

2. 0,2645 Grm. desselben Salzes verloren unter denselben Bedingungen 0,0315 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	11,87	12,0	11,90 %.

1. 0,2555 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,0775 Grm. = 24,34 % Zn.
2. 0,3465 „ „ „ „ „ 0,1044 „ = 24,12 „ Zn.

Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Zn$ = 24,34 % Zn.

Die über 176° siedende Säure wurde in das Kalksalz verwandelt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung dieses Salzes im Exsiccator schieden sich Krystalle aus, welche ein ganz anderes Aussehen und nur halb soviel Krystallwasser,

[1]) Diese Salze sind aus einem bei derselben Temperatur siedendem Säurepräparat, welches bei einem früheren Oxydationsversuche gewonnen war, dargestellt.

[2]) A. a. O.

als isopropylessigsaures Calcium hatten. Letzteres krystallisirt nämlich in langen, schönen, nadelartigen Krystallen, während das in Rede stehende Salz in zu Kugeln vereinigten kleinen Nädelchen und in undeutlich ausgebildeten Blättchen ausgeschieden war. Nachdem ich mich auf diese Weise überzeugt hatte, dass hier ein Gemenge von Isopropylessigsäure mit einer höher siedenden Säure vorlag, wurde das Calciumsalz wieder aufgelöst, die Lösung mit Silbernitrat ausgefällt, der gewaschene Niederschlag von heissem Wasser aufgenommen, und die Lösung der fractionirten Krystallisation überlassen. Beim Glühen der einzelnen Fractionen des Silbersalzes, welche das Aussehen unreinen isopropylessigsauren Silbers hatten, wurden folgende Resultate erhalten:

					Berechnet für $C_5H_7AgO_2$	= 52,17 %	Ag.
1.	0,1135	Grm.	des	Salzes	gaben 0,0592 Grm.	= 52,07 %	Ag.
2.	0,2378	„	„	„	„ 0,1235 „	= 51,93 „	Ag.
3.	0,1409	„	„	„	„ 0,0730 „	= 51,80 „	Ag.
					Berechnet für $C_5H_9AgO_2$	= 51,67 %	Ag.

Hiernach scheint die höher siedende Säure keine kohlenstoffreichere, sondern eine wasserstoffärmere, als Pentoylsäure zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie als Dimethylakrylsäure, deren Entstehung unter den gegebenen Bedingungen nicht befremden kann, da ja Möller[1]) dieselbe bei der Oxydation der Isopropylessigsäure durch Kaliumpermanganat erhalten hat, anzusprechen.

Die Fraction vom Siedep. 145°—170° wurde in der Absicht, die darin vermuthete Isobuttersäure zu constatiren, untersucht. Da mir aus vorläufigen Versuchen bekannt war, dass diese Säure mit den Wasserdämpfen fast ebenso leicht wie Isopropylessigsäure, aber bedeutend leichter flüchtig als Propionsäure ist und dass dieselbe folglich von der letzteren am Besten durch Destillation der wässrigen Lösung, von der ersteren aber unter Benutzung der sehr erheblichen Differenz in der Löslichkeit der Silbersalze zu trennen ist, so wurde die Untersuchung in der folgenden Weise ausgeführt. Das Säuregemenge wurde in Wasser gelöst und von der Lösung ca. ein Drittel

[1]) Ann. Chem. 200, 202.

abdestillirt. Das Destillat wurde durch Erwärmen mit Silbercarbonat neutralisirt, wobei wegen Mangel an Wasser ein Theil der organischen Silbersalze ungelöst blieb. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung schieden sich Krystalle aus, unter denen mit Hilfe des Mikroskops die Anwesenheit von Silberisobutyrat sich erkennen liess. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit SO_4H_2 angesäuert und dann ein Drittel von derselben abdestillirt. Das Destillat wurde wiederum mit Silbercarbonat in der Wärme behandelt, wobei wieder ein Theil der organischen Salze ungelöst blieb, die Lösung der Silbersalze abfiltrirt und der Krystallisation überlassen. Es schieden sich dabei grosse, glänzende, für das gesuchte Salz so charakteristische, rechtwinklige Tafeln aus, denen aber Krystalle noch eines anderen Salzes, scheinbar nicht des Valerats, beigemengt waren. Infolge dessen wurde das Salz wieder aufgelöst, die Lösung mit der Mutterlauge vereinigt und hiervon von Neuem ein Drittel abdestillirt. Aus dem erhaltenen Destillate gelang es endlich vollkommen reines Silberisobutyrat in seiner charakteristischen Form zu gewinnen.

1. 0,1516 Grm. des Salzes gaben 0,0842 Grm. = 55,54 % Ag.
2. 0,2274 „ „ „ „ 0,1263 „ = 55,54 „ Ag.

Berechnet für $C_4H_7AgO_2$ = 55,38 % Ag.

Die unter 120° siedende Fraction des Säuregemenges bestand selbstverständlich der Hauptsache nach aus Essigsäure. Um in derselben auch die Gegenwart von Propionsäure zu constatiren, wurde das Säuregemenge in Wasser gelöst, $^3/_4$ von der Lösung genau mit Soda neutralisirt, mit dem letzten Viertel vereinigt und destillirt. Das Destillat führte man in Natriumsalze und dann durch successive Destillation mit ungenügenden Mengen von Schwefelsäure u. s. f. in Silbersalze über. Die ersten Fractionen der Silbersalze krystallisirten beim Abkühlen der heissen Lösungen in den für Gemenge von Silberacetat und -propionat charakteristischen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten kleinen Nadeln, während die letzten Fractionen lange, glänzende Nadeln gaben, in keiner Fraction aber liess sich die Anwesenheit der Tafeln des Silberbutyrats, selbst unter dem Mikroskop, wahrnehmen.

					Berechnet für $C_5H_9AgO_2$	=	59,66	%	Ag.
1.	0,2010	Grm.	des	Salzes	gaben 0,1235	Grm. =	61,4	%	Ag.
2.	0,2056	„	„	„	„ 0,1280	„ =	62,2	„	Ag.
3.	0,3188	„	„	„	„ 0,2005	„ =	62,7	„	Ag.
4.	0,1708	„	„	„	„ 0,1072	„ =	62,7	„	Ag.
5.	0,1500	„	„	„	„ 0,0946	„ =	63,06	„	Ag.
6.	0,2671	„	„	„	„ 0,1719	„ =	63,35	„	Ag.
					Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	=	64,67	%	Ag.

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, dass auch das Aethylisobutylketon sich in zwei Richtungen oxydirt:

$$C_2H_5COC_4H_9 \longrightarrow C_2H_4O_2 + C_5H_{10}O_2.$$

$$C_2H_5COC_4H_9 \longrightarrow C_3H_6O_2 + C_4H_8O_2.$$

Bei diesem Keton überwiegt aber die zur Bildung der Isopropylessigsäure und Essigsäure führende Hauptreaction in weit grösserem Grade die Nebenreaction, bei welcher Isobuttersäure und Propionsäure entstehen, als in den übrigen uns bisjetzt bekannt gewordenen Fällen. Die anderen Oxydationsprodukte, Aceton und Dimethylakrylsäure (?), sind jedenfalls als secundäre Oxydationsprodukte der Valeriansäure und Isobuttersäure zu betrachten.

Anschliessend an die soeben mitgetheilte Untersuchung sei erwähnt, dass ich auch das Propylisobutylketon (aus dem Chloranhydrid der gewöhnlichen Valeriansäure und Zinkäthyl) vom Siedep. 154°—156° (755 Mm.) oxydirt und unter den Oxydationsprodukten Isopropylessigsäure, Propionsäure, Aceton und Essigsäure constatirt habe. Da aber die Oxydation dieses Ketons nicht so eingehend, als das der vorliegenden Abhandlung gesteckte Ziel erheischt, studirt werden konnte, so halte ich es für unnöthig, hier eine ausführliche Beschreibung des Versuches[1]) zu geben.

---

[1]) Eine solche ist im Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **16**, 668 enthalten. Mit diesem Keton ist wahrscheinlich das von Hartwig (dies. Journ. [2[**23**, 449) aus dem „Weinöl" abgeschiedene, bei 153°—155° siedende und von ihm, weil es bei der Oxydation Valeriansäure und Propionsäure giebt, für Aethylamylketon angesprochene identisch. Sollten sich aber diese Ketone als isomere erweisen, so kann ihre Isomerie nur durch verschiedene Structur des Butyls bedingt werden, denn aus all dem Mitgetheilten folgt, dass die Bildung der Propionsäure und Pentoylsäure als Hauptprodukte nur aus Ketonen von der allgemeinen Formel:

$$C_2H_5 . CH_2 . CO . CH_2C_3H_7$$

Das Verhalten bei der Oxydation des Aethylisobutylketons hat, wie wir gesehen haben, ergeben, dass auch die Regel 5 von Popoff hinfällig ist. Es erschien nun von grossem Interese, die Richtigkeit der Regel 3 zu prüfen. Wegen des zahlreichen experimentellen Materials, auf welches sich diese Regel stützt, durfte zwar nicht bezweifelt werden, dass der in derselben formulirte Oxydationsgang wirklich stattfindet, aber nach all dem Mitgetheilten erschien die Annahme, derselbe sei der einzige, sehr unwahrscheinlich. Unter den hierher gehörenden Ketonen richtete ich mein Augenmerk zuerst auf solche, in denen das eine Radical ein primäres Normalalkyl, das andere aber ein secundäres ist. Von diesen sind, wie bereits erwähnt, nur zwei studirt worden, nämlich Isopropylhexylketon und Aethylisopropylketon, welche, wie einerseits Fuchs[1]), andererseits Pawloff[2]) gezeigt haben, sich in der Richtung:

$$(CH_3)_2CH \cdot COC_6H_{13} \longrightarrow (CH_3)_2CO + C_7H_{14}O_2.$$
$$(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_2CO + C_3H_6O_2,$$

oxydiren. Aus den Untersuchungen der genannten Fachgenossen konnte aber nicht geschlossen werden, dass neben dieser Richtung die entgegengesetzte gar nicht statt findet, d. h. dass aus dem ersten Keton keine Capronsäure und Isobuttersäure entstehen und aus dem zweiten die letztere Säure nicht gebildet wird. Deshalb entschloss ich mich, die Oxydation des leichter zugänglichen von diesen beiden Ketonen, des Aethylisopropylketons, einem ausführlichen Studium zu unterwerfen.

Aethylisopropylketon. Zur Darstellung dieses Ketons wurde reine, von Kahlbaum bezogene, Isobuttersäure verwendet. Dieselbe siedete nach mehrmaligem Waschen mit wenig Wasser und darauf folgendem Trocknen über P_2O_5 bei 153°—154° und lieferte mit Silbercarbonat vollkommen reines Silberisobutyrat.

0,3738 Grm. des Salzes gaben 0,2069 Grm. = 55,35 % Ag; berechnet 55,38 % Ag.

Das Chlorid dieser Säure siedete bei 92°—93° und wurde zu der Reaction im Verhältnisse von 1,5 Mol. auf 1 Mol. Zink-

möglich ist, während die Ketone $C_2H_5CO \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$ als Hauptprodukte Hexoylsäuren und Essigsäure geben müssen.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

äthyl verwendet. Die Ausbeute des Ketons war der theoretischen fast gleich und der Reactionsverlauf ein so reiner, dass von den 90 Grm. Rohprodukt schon bei der ersten Destillation 86 Grm. innerhalb eines halben Grades übergingen.

Aethylisopropylketon siedet bei 113,75°—114° (745 Mm.), während Pawloff den Siedep. 117°—119° beobachtet hat; das spec. Gew. ist bei 0° = 0,830; bei 18° auf Wasser bei 0° bezogen = 0,814.

0,3215 Grm. des Substanz gaben 0,8492 Grm. CO_2 u. 0,3490 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72	72,04 %
H	12	12,06 „

Die Oxydation wurde mit 41 Grm. Keton und mit soviel Chromsäuregemisch, dass auf 1 Mol. Keton 2,5 Atom Sauerstoff zur Einwirkung kamen, ausgeführt. Die entstandenen Säuren wurden, wie beim Aethylpropylketon, in die Isobutylester umgewandelt, und diese der systematischen fractionirten Destillation unterzogen. Aus 51 Grm. Rohprodukt erhielt ich schliesslich die folgenden Fractionen:

1.	146°—150° . . .	4 Grm.
2.	138°—146° . . .	4 „
3.	136°—138° . . .	19 „
4.	120°—136° . . .	7 „
5.	115°—120° . . .	7 „
6.	bis 115° . . .	7 „
		48 Grm.

Die Fraction 1 liess sich als Isobutylisobutyrat, welches nach Grünzweig[1]) bei 144°—147° und nach Urech[2]) bei 148°—150° siedet, erkennen. Die Verseifung des Esters wurde mit Kalkmilch ausgeführt, das überschüssige Kalkhydrat durch CO_2 entfernt, und die Kalksalzlösung zuerst auf dem Wasserbade concentrirt, sodann im Exsiccator verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle mussten mehrmals umkrystallisirt werden, bis es gelang, das Salz in langen, prismatischen Nadeln, welche sich wie dem Aussehen, so auch dem Wasser- und Kalkgehalt nach, als reines Isobutyrat erwiesen, zu gewinnen.

[1]) Ann. Chem. 162, 213.
[2]) Ber. 13, 1693.

1. 0,4535 Grm. des zwischen Fliesspapier abgepressten Salzes verloren bei 100° 0,1312 Grm. = 28,93 % H_2O; berechnet für
$(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ = 29,60 % H_2O.

2. 0,3200 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2025 Grm. $CaSO_4$ = 18,59 % Ca; berechnet 18,69 % Ca.

Das von der Analyse zurückgebliebene Salz wurde durch Silbernitrat in das in grossen, glänzenden Tafeln krystallisirende Silbersalz übergeführt.

1. 0,3202 Grm. des Salzes gaben 0,1770 Grm. = 55,27 % Ag.
2. 0,2550 „ „ „ „ 0,1415 „ = 55,49 „ Ag.

Berechnet für $C_4H_7AgO_2$ = 55,38 % Ag.

Dass in der Fraktion vom Siedep. 136°—138° Isobutylpropionat und in der Fraction vom Siedep. 115°—120° Isobutylacetat vorlagen, braucht wohl nicht noch besonders erwähnt zu werden. Ausser den Säuren erhielt man noch ca. 10 Grm. Aceton und 3 Grm. des der Oxydation entgangenen Ketons, welche durch Natriumbisulfitlösung von einander getrennt wurden.

Aethylisopropylketon oxydirt sich also gleichfalls in zwei Richtungen: bei der Hauptrichtung wird von dem Carbonyl zufolge der Regel 3 das secundäre Alkyl abgespalten:

$$(CH_3)_2CH.COCH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CO + C_3H_6O_2,$$

bei der anderen hingegen das primäre:

$$(CH_3)_2CH.COCH_2CH_3 \longrightarrow C_4H_8O_2 + C_2H_4O_2.$$

Es bleibt nur noch zu untersuchen, ob der zweifache Reactionsverlauf auch bei solchen Ketonen, bei denen das eine Radical Methyl, das andere aber ein primäres Alkyl ist, statt findet. Nach den bisher gesammelten Erfahrungen war ein solcher vornehmlich beim Methylisobutylketon zu erwarten, da von allen primären in den Ketonen mit dem Carbonyl verbundenen Alkylen des Isobutyl, wie wir gesehen haben, am wenigsten oxydabel ist.

Methylisobutylketon wurde nach Frankland[1]) durch Verseifen das Isopropylacetessigäthers als eine bei 115,5° (745 Mm.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. bei 0°=0,8195, bei 19° auf Wasser bei 0° bezogen = 0,8034, gewonnen.

[1]) Ann. Chem. **145**, 83. Frankland giebt den Siedep. 114° (758 Mm.) und das spec. Gew. bei 0° = 0,81892 an.

0,3344 Grm. der Substanz gaben 0,8832 Grm. CO_2 u. 0,3650 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,00	72.00 %
H	12,00	12,13 „ .

Nach erschöpfter Oxydation, zu der 45 Grm. Keton verwendet wurden und welche von einer erheblichen Kohlensäureentwicklung begleitet war, wurden ca. 14 Grm. neutralen Oels erhalten, welches durch fractionirte Destillation in eine geringe Menge Acetons vom Siedep. 55°—60° und in bei 114°—116° siedendes Methylisobutylketon sich trennen liess. Die Säuren wurden als Isobutylester getrennt, wobei ich aus etwa 50 Grm. Rohprodukt die folgenden Fractionen erhalten habe:

1.	165°—170° . . .	2,5	Grm.
2.	150°—165° . . .	5,5	„
3.	145°—150° . . .	13	„
4.	120°—145° . . .	10	„
5.	115°—120° . . .	9	„
6.	bis 115° . . .	7	„
		47	Grm.

Von diesen Fractionen wurden nur die erste und dritte weiter untersucht, da die Zusammensetzung der fünften keinem Zweifel unterliegen konnte. Die Verseifung derselben geschah durch Erwärmen mit weingeistiger Natronlauge. Die Natriumsalze wurden in der schon so oft erwähnten Weise in Silbersalze übergeführt, wobei die aus der Fraction vom Siedep. 165° bis 170° erhaltenen als isopropylessigsaures Silber und die aus der anderen Fraction als Silberisobutyrat, wie der krystallinischen Form, so auch der Zusammensetzung nach, erkannt wurden.

Fraction 1.

1.	0,1921	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0993	Grm.	= 51,69 % Ag.
2.	0,1661	„	„	„	„	0,0863	„	= 51,95 „ Ag.
3.	0,2006	„	„	„	„	0,1040	„	= 51,84 „ Ag.
4.	0,5324	„	„	„	„	0,2773	„	= 51,08 „ Ag.
					Berechnet für $C_5H_9AgO_2$			= 51,67 % Ag.

Fraction 3.

1.	0,5324	Grm.	des	Salzes	gaben	0,2903	Grm.	= 54,52 % Ag.
2.	0,6842	„	„	„	„	0,3748	„	= 54,77 „ Ag.
3.	0,5570	„	„	„	„	0,3070	„	= 55,11 „ Ag.
4.	0,3022	„	„	„	„	0,1664	„	= 55,06 „ Ag.
5.	0,2570	„	„	„	„	0,1444	„	= 55,79 „ Ag.
					Berechnet für $C_4H_7AgO_2$			= 55,38 % Ag.

Aus der Zusammenstellung der erhaltenen Resultate ist zu schliessen, dass auch Methylisobutylketon nicht genau der Regel 3 folgt, da es sich gleichfalls in zwei Richtungen oxydirt. Die eine, Hauptrichtung, führt zu Isobuttersäure und Essigsäure:

$$CH_3 . CO . CH_2 . C_3H_7 \longrightarrow C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2,$$

die andere, untergeordnete, zu Isopropylessigsäure und Ameisensäure (resp. CO_2):

$$CH_3 . CO . CH_2 . C_3H_7 \longrightarrow CO_2 + C_5H_{10}O_2.$$

Methylisoamylketon wurde bereits von Popoff, welcher reine Oxydationsprodukte aus Valeriansäure und Essigsäure bestehend gefunden, studirt. Da aber Popoff bloss 5 Grm. Keton oxydirt hat und deshalb die Isobutylessigsäure, welche bei der anderen Reactionsrichtung in geringer Menge sich gebildet haben dürfte, übersehen konnte, so sah ich es für angezeigt an, seinen Versuch in grösserem Maassstabe zu wiederholen.

Das nöthige Keton vom Siedep. 144°—144,5° (752 Mm.) bereitete ich mir durch Verseifung des Isobutylacetessigäthers (Siedep. 210°—220°).

0,2435 Grm des Ketons gaben 0,6577 Grm. CO_2 u. 0,2736 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,68	73,66 %
H	12,28	12,48 „ .

Zur Oxydation wurden 45 Grm. Keton (143° — 144,5°), von denen ca. 12 Grm. zurückerhalten waren, genommen. Dem rückständigen Keton war auch diesmal in geringer Menge Aceton (55° — 62°) beigemengt. Die entstandenen Säuren wurden in Natriumsalze übergeführt, und die wässrige Lösung derselben durch Schwefelsäure zersetzt. Die aufschwimmende Oelschicht wurde abgehoben, über P_2O_5 entwässert und wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen, wobei etwa 11 Grm. vom Siedep. 170°—176° und eine ca. 1,5 Grm. betragende, deutlich nach Capronsäure riechende Fraction, welche zwischen 176° — 190° (Isobutylessigsäure[1]) siedet bei 198,6° bis 199,8°) überging, sich abscheiden liessen.

---

[1]) Rohn, Ann. Chem. 190, 309.

Da die vorliegende Untersuchung den einzigen Zweck hatte, die Bildung der Isobutylessigsäure zu constatiren — die übrigen Oxydationsprodukte sind ja schon von Popoff untersucht worden —, so wurde weiter nur die höchst siedende Fraction verarbeitet. Zuerst wurde versucht, die Isobutylessigsäure in der Form des Calciumsalzes abzuscheiden; da aber die Scheidung nicht gelingen wollte, so wurde das zuerst auskrystallisirte Calciumsalz, welches dem Aussehen nach vom isopropylessigsaurem Calcium völlig verschieden war, wieder aufgelöst und durch Silbernitrat in das Silbersalz umgewandelt. Der gut ausgewaschene Niederschlag des Silbersalzes wurde von viel heissem Wasser aufgenommen, und die Lösung der Krystallisation überlassen. Die einzelnen ausgefallenen Silbersalzfractionen wurden analysirt:

					Berechnet für $C_6H_{11}AgO_2$	=	48,43 %	Ag.
1.	0,2723	Grm.	des	Salzes	gaben 0,1356	Grm.	= 49,79 %	Ag.
2.	0,0867	„	„	„	„ 0,0433	„	= 49,90 „	Ag.
3.	0,0888	„	„	„	„ 0,0450	„	= 50,67 „	Ag.
					Berechnet für $C_6H_9AgO_2$	=	51,67 %	Ag.

Obgleich es mir nun misslungen ist, die Isobutylessigsäure oder ihre Salze in vollkommen reinem Zustande abzuscheiden, so darf doch wohl kaum bezweifelt werden, dass die Anwesenheit gerade dieser Säure die Erhöhung der Siedetemperatur der Isopropylessigsäure und die Erniedrigung des Metallgehalts ihrer Silbersalze hervorgerufen hat. Es kann also angenommen werden, dass auch Methylisoamylketon nicht ausschliesslich in einer, schon von Popoff beobachteten Richtung, sondern auch in der entgegensetzten, zu der Isobutylessigsäure führenden, oxydirt wird.

Wir haben soeben gesehen, dass bei der Oxydation des letzteren Ketons die zur Bildung von Nebenprodukten führende Reactionsrichtung in einem sehr untergeordneten Grade stattfindet. Zieht man dies und den Umstand, dass in den meisten Fällen der Oxydation solcher Ketone, in denen das eine Radical Methyl und das andere ein primäres Normalalkyl ist, bloss 2—3 Grm. zur Reaction genommen wurden, in Betracht, so kann es nicht befremden, dass keiner von den vielen Forschern, welche auf diesem Felde gearbeitet haben, die Produkte der

Nebenreaction beobachtet hat. In grösserem Maassstabe ist bis jetzt die Oxydation nur weniger Ketone ausgeführt worden, so des Methylbutylketons von Erlenmeyer und Wanklyn[1]), des Methylhexylketons von Schorlemmer[2]), des Methylnonylketons von Fittig und Giesecke[3]) und endlich der hierhergehörenden hochmolekularen Ketone von F. Krafft.[4]) Andeutungen einer Nebenreaction finden sich bloss beim Methylbutylketon und Methylnonylketon vor. Von dem aus dem ersteren von diesen beiden Ketonen entstandenen Säuregemenge sagen Erlenmeyer und Wanklyn zwar aus, dass dieses bis auf den letzten Tropfen bis 160° überdestillirte, aber sie haben auch beobachtet, dass die Fraction vom Siedep. 150°—160° bei Wasserzusatz sich unter Ausscheidung öliger Tropfen trübte. Diese Eigenschaft kommt nun, wie bekannt, der Buttersäure nicht zu, wohl aber der Valeriansäure und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass diese Säure sich unter den Oxydationsprodukten, wenn auch in geringer Menge, befand. Ebenso hat F. Krafft[5]) gezeigt, dass die von Giesecke aus dem Rautenöl erhaltene Pelargonsäure keine reine Verbindung war, also möglicher Weise eine Beimengung von Caprinsäure enthalten haben konnte. Um mich von der Richtigkeit dieser Muthmassungen zu vergewissern, habe ich die Oxydation des einen von diesen Ketonen, des Methylbutylketons, wiederholt.

Methylbutylketon wurde durch Verseifen des Propylacetessigäthers (Siedep. 210°—212° bei 749 Mm.) als eine constant bei 127°—127,5° (755 Mm.) siedende Flüssigkeit, welche sich in jeder Hinsicht mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Methylbutylcarbinol (aus Mannit) dargestellten Präparate identisch erwies, erhalten. Die Oxydation wurde mit 31 Grm. Keton in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, und die Säuren in Isobutylester übergeführt. Bei der fractionirten Destillation der letzteren gelang es, einen, wenn auch geringen, ca. 1,5 Grm. betragenden Antheil, welcher über 160° siedete, während der Siedepunkt des Isobutylbutyrats bei ca.

---

[1]) Ann. Chem. **135**, 144. [2]) Das. **147**, 222.
[3]) Z. Chem. **1870**, S. 428.
[4]) Ber. **12**, 1664 u. 1668; **15**, 1709. [5]) Das. **15**, 1709.

157° liegt, abzuscheiden. Diese Fraction wurde verseift und dann in der üblichen Weise (Destillation der Natriumsalzlösung mit SO_4H_2 u. s. f.) in 5 Fractionen Silbersalz verwandelt.

						Berechnet für $C_5H_9AgO_2$	=	51,67	%	Ag.
1.	0,1046	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0564 Grm.	=	53,8	%	Ag.
2.	0,1068	„	„	„	„	0,0581 „	=	54,4	„	Ag.
3.	0,1244	„	„	„	„	0,0679 „	=	54,5	„	Ag.
4.	0,1294	„	„	„	„	0,0704 „	=	54,4	„	Ag.
5.	0,0673	„	„	„	„	0,0369 „	=	54,8	„	Ag.
						Berechnet für $C_4H_7AgO_2$	=	55,38	%	Ag.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass der Buttersäure eine kohlenstoffreichere Säure, und diese kann wohl kaum eine andere als normale Valeriansäure gewesen sein, beigemengt war. Es schien nun interessant, die Oxydation dieses Ketons noch unter den von Krafft bei den hochmolekularen Ketonen eingehaltenen Bedingungen auszuführen. Deshalb wurde ein Chromsäuregemisch aus 60 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 90 Grm. SO_4H_2 und 90 Grm. Wasser bereitet und bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt. Alsdann wurde zu demselben 20 Grm. Keton hinzugegeben, wonach sofort eine Selbsterwärmung, welche durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser gemässigt wurde, eintrat. Nachdem die Selbsterwärmung aufgehört hatte, wurde das Reactionsgemisch anfangs ganz vorsichtig, zuletzt während 3 Stunden bis zum Sieden erhitzt, wonach dasselbe eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Die Natriumsalze der zuerst überdestillirten Säuren wurden wie im vorhergehenden Versuch in die Silbersalze verwandelt und diese analysirt:

						Berechnet für $C_5H_9AgO_2$	=	51,67	%	Ag.
1.	0,0790	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0420 Grm.	=	53,1	%	Ag.
2.	0,1558	„	„	„	„	0,0840 „	=	53,9	„	Ag.
3.	0,1517	„	„	„	„	0,0818 „	=	53,9	„	Ag.
4.	0,1450	„	„	„	„	0,0783 „	=	54,0	„	Ag.
5.	0,2032	„	„	„	„	0,1104 „	=	54,3	„	Ag.
6.	0,1069	„	„	„	„	0,0590 „	=	55,1	„	Ag.
						Berechnet für $C_4H_7AgO_2$	=	55,38	%	Ag.

Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass nach fleissigem Suchen Beimengungen von höhermolekularen Säuren zu den normalen Oxydationsprodukten sich auch in den schönen Oxy-

dationsversuchen von F. Krafft[1]) mit den kohlenstoffreichen Ketonen finden lassen werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich unter den Produkten der mit 60 Grm. Methyläthylcarbinol ausgeführten Oxydation nur Essigsäure und keine Propionsäure nachweisen konnte. Ebenso ist es mir misslungen, unter den Oxydationsprodukten des Methylsecundärbutylketons[2]) (Siedep. 117°—118° bei 765 Mm.) die Gegenwart einer kohlenstoffreicheren Säure als Essigsäure mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Gehen wir nun zu der Besprechung der Resultate der in dieser Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über und wenden uns vor Allem den Ansichten zu, welche hinsichtlich des Mechanismus der Oxydation zur Geltung kommen können.

Der erste Versuch, den Oxydationsgang der Ketone zu interpretiren, rührt von Popoff her, welcher in der in russischer Sprache im Jahre 1869 erschienenen Abhandlung „Ueber die Oxydation einatomiger Ketone" sich hierüber in folgender Weise geäussert hat: „Das Keton geht unter dem Einflusse des Oxydationsmittels zuerst in ein Oxyketon über, welches dann in 1 Mol. Säure und 1 Mol. Aldehyd gespalten wird. So kann man z. B. annehmen, dass bei der Oxydation des Methyläthylketons das eine Wasserstoffatom des Aethyls in ein Hydroxyl umgewandelt wird:

$$CH_3COCH_2CH_3 + O = CH_3 . CO . CH(OH) . CH_3.$$

Das entstandene Keton erleidet dann unter dem Einflusse des Oxydationsmittels eine Spaltung, wobei die abgespaltene Gruppe CH_3CO das Hydroxyl des anderen Bruchstücks addirt und so zu Essigsäure wird, während in den Rest $CH . CH_3$

---

[1]) A. a. O.

[2]) Dieses Keton wurde durch Verseifen des Methyläthylacetessigäthers dargestellt. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit, hat einen an Aethylisopropylketon erinnernden Geruch und das spec. Gew. bei 0° = 0,831, bei 24° auf Wasser bei 0° bezogen = 0,811. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus den folgenden Daten:

0,2572 Grm. der Substanz gaben 0,6800 Grm. CO_2 u. 0,2815 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,00	72,10 %
H	12,00	12,16 „ .

zugleich ein Sauerstoffatom eintritt, wodurch 1 Mol. Aldehyd $CH_3.COH$ gebildet wird . . ."

Später ist Popoff von dieser Ansicht abgekommen und hat sich im Jahre 1872[1]) über den Oxydationsverlauf in der Weise ausgesprochen, dass von dem Oxydationsmittel das Carbonyl und eines der mit ihm verbundenen Kohlenstoffatome gleichzeitig angegriffen werden, weshalb zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen eine Spaltung erfolgt. Diese Ansicht scheint jetzt die allgemein getheilte zu sein (so sieht z. B. Glücksmann[2]) in der von ihm beobachteten interessanten Bildung der Trimethylbrenztraubensäure bei der Oxydation des Pinakolins eine Ausnahme von der Popoff'schen Oxydationsregel, ebenso ist Claus[3]) der Ansicht, dass die Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Ketonsäuren eine specielle Eigenschaft gewisser fettaromatischer Ketone ist); da jedoch dieselbe in einer unbestimmten Form ausgedrückt ist, so wird sie von verschiedenen Seiten in verschiedener Weise aufgefasst. Goldstein[4]) nimmt z. B. an, es bestände die Oxydation der Ketone in der Einschiebung eines Sauerstoffatoms zwischen das Carbonyl und das eine mit ihm verbundene Radical, wodurch Ester entstehen sollen: $R.CO.R' + O = R.COOR'$. Buchka und Irish[5]) scheinen anderseits der Ansicht zu sein, dass die Spaltung der Oxydation vorangeht, wie dies aus ihrer Auffassung der Oxydation des Acetophenons durch alkalische Lösung des Ferricyankaliums, „das Acetophenon werde nach der »Popoff'schen Regel« gespalten, der aromatische Rest zunächst zu Benzaldehyd (?), die Methylgruppe aber zu CO_2 oxydirt", zu schliessen ist. Diese beiden Interpretationen Goldstein's und Buchka's-Irish's entbehren aber der thatsächlichen Begründung und stehen ausserdem in einem schroffen Widerspruche mit allem dem über das Wesen der Oxydationsprocesse bis jetzt Bekanntgewordenen.

In ganz anderem Lichte erscheint mir dagegen die erste, etwas modificirte, Anschauung Popoff's und habe ich derselben

---

[1]) Ann. Chem. **161**, 300.
[2]) M. f. Chem. **10**, 781.
[3]) Dies. Journ. [2] **41**, 396.
[4]) Journ. d. russ- phys.-chem. Gesellsch. **12**, 204.
[5]) Ber. **20**, 392.

bereits im Jahre 1884 vor allen anderen den Vorzug geben zu müssen geglaubt, indem ich meine Auffassung des Oxydationsganges der Ketone in folgender Weise niederlegte[1]): „Bei der Oxydation der Ketone werden voraussichtlich die Wasserstoffatome des einen mit dem Carbonyl direct verbundenen Kohlenwasserstoffrestes hydroxylirt, wobei Oxyketone und Hydrate der Diketone und Ketonsäuren entstehen:

$$CH_3COCH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3COC(OH)(CH_3)_2$$
$$CH_3COCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3COC(OH)_2CH_3$$
$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COC(OH)_3.$$

Die Oxydationsprodukte[2]) erleiden dann einen Hydratationsprocess und werden in Folge dessen an den Bindungsstellen der oxydirten Kohlenstoffatome gespalten, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C(OH)_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ COH \\ \hline CO_2 + 2H_2O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \\ \hline H.COOH + H_2O. \end{array}$$

Damals, als ich diese aus der allgemeinen Vorstellung des Oxydationsprocesses als eines Hydroxylirungsprocesses abgeleitete Auffassung niederschrieb, konnte ich dieselbe durch keine directen thatsächlichen Belege stützen, seitdem sind aber mehrere äusserst interessante Abhandlungen erschienen, welche die Richtigkeit derselben bestätigen. Bereits einige Monate nach der Publication meiner Arbeit hat Peter[3]) Acetothiënon durch Oxydation in Thiënylglyoxylsäure übergeführt; bald darauf haben Claus und Wollner[4]) verschiedene fettaromatische

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **16**, 712—714.

[2]) Eine andere Auffassung der Bildung dieser Produkte bestände in der Annahme, dass die Ketone, ähnlich den Ketonsäuren, wie Acetessigsäure, Lävulinsäure und dergl. Verbindungen, ausser der normalen noch in einer labilen Form, als ungesättigte Alkohole existiren können und als solche sich oxydiren. Dann würde man z. B. für Aethylpropylketon die labilen Formen

$C_2H_5.C(OH):CH.C_2H_5$ und $CH_3.CH:C(OH).C_3H_7$

haben. Bei der Oxydation würden sie durch Addition von 2(OH) in

$C_2H_5.C(OH)_2.CH(OH)C_2H_5$ und $CH_3.CH(OH)C(OH)_2C_3H_7$

übergehen und dann als solche sich zu Diketonen oxydiren oder durch Hydratation direct in 2 Mol. Aldehyd spalten, wobei aus der ersten Form 2 Mol. Propylaldehyd und aus der zweiten 1 Mol. Acetaldehyd und 1 Mol. Buttersäurealdehyd entstehen würden.

[3]) Ber. **18**, 539. [4]) Das. S. 1856.

Ketone zu Ketonsäuren von dem gleichen Kohlenstoffgehalt oxydirt; etwa zwei Jahre später erschienen die Untersuchungen von Buchka und Irish[1]) und neuerdings die oben erwähnten Untersuchungen von Glücksmann. Buchka und Irish einerseits, Glücksmann anderseits interpretiren zwar die Entstehung der Ketonsäuren in einer anderen Weise als ich, aber ihre Auffassungen erscheinen wenig wahrscheinlich. Die von Buchka und Irish vorgebrachte Erklärung der Entstehung von Phenylglyoxylsäure bei der Oxydation des Acetophenons durch Ferricyankalium kann nämlich, nachdem diese Säure von Glücksmann[2]) aus demselben Keton durch alkalische Permanganatlösung gewonnen worden ist, wohl nicht mehr aufrecht erhalten werden und ist der Benzaldehyd für ein Spaltungsprodukt der genannten Ketonsäure anzusehen. Was aber die Ansicht Glücksmann's anbetrifft, welcher bei der Oxydation des Pinakolins zu Trimethylbrenztraubensäure die intermediäre Entstehung des Condensationsprodukts

$$But.\,CO.CH:C(CH_3)\,But.$$[3])

voraussetzt, so ist dagegen einzuwenden, dass Pinakolin keine besondere Neigung zur Condensation hat und dass bei der Oxydation eines solchen Condensationsproduktes neben Trimethylessigsäure eine Oxysäure entstehen müsste:

$$But.\,CO.CH:C(CH_3)\,But. \longrightarrow But.\,CO.CH(OH).C(OH)(CH_3)\,But. \longrightarrow$$
$$\longrightarrow But.\,COOH + But.\,(CH_3)C(OH).COOH,$$

weil Pinner bei der Oxydation des Mesityloxyds durch Kaliumpermanganat Oxyisobuttersäure[4]) erhalten hat. Ich selbst war bei der Aufsuchung passender Versuchsobjecte zur Stützung meiner Anschauung weniger glücklich, als die genannten Fachgenossen und habe viel Zeit und Mühe verloren, ohne entscheidende Resultate erhalten zu haben. Ich war nämlich bestrebt, Aethylisopropylketon zu dem correspondirenden Ketol $C_2H_5CO.C(OH)(CH_3)_2$ zu oxydiren und habe auch in der That, wie bereits mitgetheilt wurde[5]), aus demselben durch alkalische Permanganatlösung eine hauptsächlich zwischen 150° — 160°

[1]) A. a. O.
[2]) Mon. f. Chem. 11, 246.
[3]) But. bedeutet tertiäres Butyl.
[4]) Ber. 15, 591. [5]) Das. 18, 2269.

siedende Flüssigkeit erhalten, die Ausbeute war aber eine so unerquickliche, dass auf die Fortsetzung der Untersuchung Verzicht geleistet werden musste. Andeutungen auf die Entstehung von Diketonen bei der Oxydation der Ketone durch Chromsäuregemisch glaube ich aber in Folgendem sehen zu dürfen. Bei der Darstellung der Ketone, besonders der kohlenstoffreicheren, wie des Aethylhexylketons und Propylhexylketons, durch Oxydation der correspondirenden Alkohole habe ich dieselben als intensiv gelbgefärbte Flüssigkeiten erhalten und diese Färbung verschwand beim Schütteln der Ketone mit Natronlauge. Damals wusste ich mir diese Erscheinung nicht zu erklären, jetzt aber, nachdem uns Pechmann[1]) die Diketone kennen gelehrt hat, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die gelbe Färbung durch anwesende Diketone[2]), welche unter dem Einflusse der Natronlauge bekanntlich entfärbt werden, verursacht wurde.

Schliesslich mag noch hervorgehoben sein, dass, meiner Ansicht nach, die Hydroxylirung aller Wasserstoffatome, welche an dem einen von den beiden, dem Carbonyl benachbarten, Kohlenstoffatomen fixirt sind, nicht auf einmal vor sich geht, sondern dass zuerst z. B. aus Aceton das Ketol entsteht, aus diesem dann Ketoaldehyd (resp. dessen Hydrat) und aus dem letzteren endlich die Ketonsäure, resp. das Hydrat derselben. Die Ketone oxydiren sich also direct nur zu Ketolen und die Verbindungen, welche man jetzt als Oxydationsprodukte der Ketone bezeichnet, sind, streng genommen, als weitere Oxydationsprodukte der Ketole aufzufassen.

Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass die Hydroxylirung, in einigen Fällen, bei der Bildung des Ketols, obgleich dessen Structur die weitere Oxydation zu Diketon oder Ketoaldehyd zulässt, stehen bleibt und das Ketol direct durch Hydratation

[1]) Ber. **21**, 1411; **22**, 2115.

[2]) An dieser Stelle mag noch erwähnt werden, dass bei der Destillation der Natriumsalzlösungen der aus Ketonen gewonnenen Säuren mit SO_4H_2 in allen Fällen mit den Wasserdämpfen feste, krystallinische Verbindungen übergingen. Die Verbindung aus Methylisobutylketon schmolz bei 46°, diejenige aus Methylbutylketon bei 49°—50° und aus Methylpropylketon bei 43°—44°. Die Menge derselben war aber äusserst gering, so wurden z. B. aus 30 Grm. Methylisobutylketon bloss 0,035 Grm. erhalten. Sollten dieselben nicht vielleicht Derivate der Diketone oder Ketole sein?

gespalten wird. Das soeben Ausgesprochene gehört jedoch zu den Details der Sache, auf deren Besprechung zur Zeit nicht weiter eingegangen werden kann, und deshalb glaube ich vorläufig den Oxydationsgang der Ketone in der folgenden allgemeinen Weise formuliren zu dürfen:

In einem Ketonmolekül werden bei der Oxydation die Wasserstoffatome welche mit dem einen von den dem Carbonyl benachbarten, Kohlenstoffatom verbunden sind, durch Hydroxyle ersetzt. Die Moleküle der entstandenen Hydroxylverbindungen können dann in Folge der von Oxydation begleiteten Hydratation an der Bindungsstelle der beiden oxydirten Kohlenstoffatome eine Spaltung erleiden, wodurch zwei Moleküle aliphatischer Säuren, oder ein Molekül der letzteren neben einem Molekül Keton, entstehen.

Aus dieser Auffassung folgt, dass, wenn von den beiden an dem Carbonyl lagernden Kohlenstoffatomen bloss das eine hydrogenisirt ist, nur dieses hydroxylirt, resp. abgespalten, werden kann. Dieser Schluss findet bekanntlich in der Oxydation der Pinakoline und solcher fettaromatischen Ketone, in denen der Rest C_6H_5CO enthalten ist, eine vollständige Bestätigung. Ausserdem wird er dadurch bestätigt, dass Ketone, in welchen keines von den dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen hydrogenisirt ist, sich in ganz anderer Weise oxydiren. So liefern z. B., wie Zincke und Placuda[1]) gezeigt haben, o- und p-Tolylphenylketone $C_6H_5COC_6H_4CH_3$ die entsprechenden Benzoylbenzoësäuren $C_6H_5CO.C_6H_4COOH$.

Andererseits haben wir aus der vorliegenden Abhandlung kennen gelernt, dass solche gemischte Ketone, in welchen beide am Carbonyl befindliche Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, in der Regel sich in zwei Richtungen oxydiren, resp. spalten, so dass bei der Oxydation der meisten, wenn nicht aller gemischter Ketone eine Haupt- und eine Nebenreaction stattfindet. Diese Beobachtung steht nicht vereinzelt da; sie scheint vielmehr bloss ein specieller Fall einer bei der Oxydation der Ketonsäuren, Oxyketone, der mehrsäurigen Alkohole und dergl. Verbindungen allgemein statthabenden Regel zu sein. So hat z. B. Tollens[2]) die Lävulinsäure durch Salpetersäure einer-

[1]) Ann. Chem. 161, 108 und Ber. 6, 906.
[2]) Ber. 12, 334.

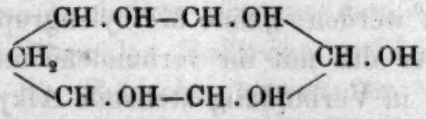
seits zu CO_2 und Bernsteinsäure, andererseits zu Essigsäure und die Spaltungsprodukte der Malonsäure (Oxalsäure und CO_2) oxydirt. E. Fischer und Tafel[1]) haben gezeigt, dass die durch Oxydation mit Bromwasser aus Bleiglycerat entstehende Glycerose ein Gemenge von Dioxyaceton und dem Glycerinaldehyd ist. E. Fischer und Hirschberg[2]) haben bei der Oxydation des Mannits ausser der von Dafert beobachteten Lävulose auch die Bildung des entsprechenden Aldehydalkohols, der Mannose, nachgewiesen. Aus den Untersuchungen Kiliani's und C. Scheibler's[3]) ist zu ersehen, dass die Oxydation der Sorbinose in zwei Richtungen verläuft, indem einerseits Trioxyglutarsäure (und CO_2), andererseits Weinsäure und Oxalsäure gebildet werden.

Aus der oben entwickelten Auffassung des Wesens der Oxydationsreaction folgt, dass der Verlauf derselben bei den gemischten Ketonen von der, unter den gegebenen Oxydationsbedingungen, den beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen eigenen relativen Oxydationsfähigkeit abhängig ist. Ist der Unterschied der letzteren in einem Keton sehr gross, so verläuft die Oxydation fast ausschliesslich in einer Richtung, ist er aber gering, so herrscht auch die Hauptreaction nur in

---

[1]) Ber. 21, 2634 und 22, 1106. [2]) Das. 22, 365.

[3]) Das. 21, 3276. (Beiläufig sei bemerkt, dass die Bildung der geringen Menge Schleimsäure aus Quercit bei der Oxydation mit Salpetersäure, welche Kiliani und Scheibler (Ber. 22, 517) beobachtet haben und welche ihnen mit der Formel Kanonnikoff's:



„schwer vereinbar erscheint", nach all dem Ausgesagten im Gegentheil, ganz gut mit dieser Formel vereinbar ist und ausserdem der Bildung von Glycolsäure aus Propylenglycol und der Oxybuttersäure aus symm. Methyläthyläthylenglycol bei der Oxydation mit Salpetersäure an die Seite zu stellen ist, da auch in diesen letzten Fällen von dem Oxydationsmittel eine hydroxylfreie Gruppe — CH_3 — getroffen wird, während die eine von den hydroxylirten intact bleibt, welche Erscheinung von Hantzsch (Ann. Chem. 222, 65) in einer sehr sinnreichen Weise erklärt worden ist.

geringem Grade vor und es werden in beiden Richtungen naheliegende Ketonmengen oxydirt.

Die relative Oxydationsfähigkeit besagter Kohlenstoffatome wird ihrerseits, wie es sich aus dem im experimentellem Theil dieser Arbeit Mitgetheiltem ergiebt, bei gleichen Oxydationsbedingungen 1. durch die Anzahl der Wasserstoffatome und 2. durch die Natur der Radicale, mit welchen sie verbunden sind, bedingt.

Um den Einfluss des zweiten von diesen beiden Factoren kennen zu lernen, sind selbstverständlich solche Ketone zu wählen, in denen der Grad der Hydrogenisation der beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome der gleiche ist. Dieser Anforderung entsprechen Ketone von der allgemeinen Formel $R.CH_2COCH_2R'$, in denen an dem Carbonyl zwei mit Radicalen verschiedener Grösse und Structur verbundene Methylengruppen angelagert sind. Wenn wir vorläufig die Structur der Radicale bei Seite lassen und nur solche Ketone beachten, in welchen die Methylengruppen mit Radicalen gleicher Structur, aber verschiedener Grösse verbunden sind, so gelangen wir zu dem Schlusse, 1. dass von diesen beiden Gruppen die mit dem kohlenstoffärmeren Radical verbundene stets oxydabler ist.

Dieser Satz folgt aus dem Oxydationsverlauf des Aethylpropylketons, Aethylhexylketons und Propylhexylketons, denn bei der Hauptreaction wird in diesen Ketonen das mit dem kohlenstoffärmeren Alkyl verbundene Methylen abgespalten.

Aus dem Verhalten bei der Oxydation der beiden zuerst genannten Ketone kann ausserdem noch der nachstehende Satz 2 gefolgert werden: „Eine Methylengruppe ist desto oxydabler, je kleiner das mit ihr verbundene und je grösser das mit der anderen in Verbindung stehende Alkyl ist.“ In diesen Ketonen ist nämlich die eine Methylengruppe in beiden Fällen mit Methyl, die andere aber im Aethylpropylketon mit Aethyl und im Aethylhexylketon mit Pentyl verbunden. Das Studium der Oxydation besagter Ketone hat nun aber ergeben, dass bei dem ersteren das mit dem kleineren Alkyl verbundene Methylen in geringerem Masse abgespalten wird, als bei dem zweiten, denn bei jenem ist das Verhältniss der Hauptreaction zu der Nebenreaction etwa 2:1, bei diesem aber ca. 3:1.

Endlich kann aus denselben experimentellen Belegen noch der folgende Satz 3 abgeleitet werden: „Die Differenz in der Grösse kohlenstoffarmer Radicale übt auf die relative Oxydationsfähigkeit besagter Gruppen einen schärferen Einfluss aus, als bei kohlenstoffreicheren.“ Wenn wir nähmlich in das Diäthylketon zwischen das eine Methyl und das mit ihm und dem Carbonyl direct verbundene Kohlenstoffatom eine CH_2-Gruppe uns eingeschaltet denken, so wird die Resistenz dieses Kohlenstoffatoms, wie die Oxydation des Aethylpropylketons lehrt, verdoppelt, denkt man sich aber 4 solcher Gruppen eingeschaltet, so wird, wie aus dem Verlauf der Oxydation des Aethylhexylketons zu schliessen ist, die Resistenz nicht verachtfacht, sondern bloss verdreifacht. Der Grad des Einflusses auf die Oxydationsfähigkeit, den jede nachfolgende in das Radical eintretende CH_2-Gruppe mit sich bringt, wird also immer kleiner und kleiner. Zu demselben Schlusse gelangen wir bei der Betrachtung der Oxydation solcher Ketone, in denen das Carbonyl einerseits mit Methyl, andererseits mit primären Normalalkylen verschiedener Grösse verbunden ist. Trägt man nämlich den Resultaten der Oxydation des Methylbutylketons, bei welchem die Nebenreaction, wenn auch in geringem, so doch in merklichem Grade stattfindet, Rechnung, so würde man, vorausgesetzt, der in Rede stehende Satz sei unrichtig, erwarten müssen, dass die Nebenreaction bei den hochmolekularen Ketonen dieser Art in einem viel beträchtlicheren Grade, als beim Aethylbutylketon, vor sich gehen werde; wäre dies aber der Fall, so könnte sie doch wohl nicht der Beobachtung entgangen sein.

All das Gesagte haben wir aus dem Oxydationsverlauf der Ketone mit normalen Radicalen gefolgert; über die in dieser Hinsicht in Betracht kommenden Ketone anderer Structur disponiren wir nicht, es ist aber kein Grund zu der Annahme vorhanden, der Einfluss der Grösse der Radicale würde sich bei diesen ganz anders gestalten, und deshalb dürfen wir wohl diesen Abschnitt mit dem folgenden allgemeinen Satz 4, welcher die umgekehrte Regel 4 von Popoff darstellt, schliessen: „Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt und die mit ihnen verbundenen Alkyle gleich constituirt, aber ungleich gross, so wird bei der

Oxydation vorwiegend das mit dem kleineren Radical verbundene oxydirt, resp. abgespalten."

Gehen wir jetzt zu der Beurtheilung des Einflusses der Structur der Radicale über und wenden uns deswegen einem Vergleiche der Oxydation des Aethylisobutylketons und Aethylhexylketons zu. In diesen Ketonen stehen die einen dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen mit Methyl in Verbindung, von den anderen ist aber die in dem ersten Keton enthaltene mit einem secundären Radical (Isopropyl) und die im Aethylhexylketon befindliche mit dem primären Normalpentyl verbunden, folglich können wir aus dem Oxydationsverlaufe dieser Ketone den relativen Einfluss des Isopropyls und Normalpentyls ableiten. Das Experiment hat nun ergeben, dass aus Aethylisobutylketon bei der Hauptreaction Isopropylessigsäure und Essigsäure entstehen, und dass diese Haupt- die Nebenreaction in weit grösserem Grade übertrifft, als bei Aethylhexylketon, woraus sich der sehr wahrscheinliche Schluss ergiebt, dass ein mit Isopropyl verbundenes Methylen weit weniger oxydabel ist, als ein mit normalem Pentyl in Verbindung stehendes, und dass folglich bei der Oxydation des Isobutylhexylketons als Hauptprodukte Isovaleriansäure und Capronsäure zu erwarten sind. Dieser Schluss, welcher also die grössere Stabilität der mit einem secundären Alkyl verbundenen CH_2-Gruppe im Vergleich zu einer solchen mit einem primären Alkyl verbundenen voraussetzt, erhält eine Bestätigung in der Oxydation des Methylisobutylketons und des Methylbutylketons, denn bei dem letzteren findet die Nebenreaction nur in geringem, bei dem ersteren aber in erheblichem Grade statt. Man darf also wohl unter Berücksichtigung des Satzes 3 den folgenden fünften Satz aufstellen: „Sind in den Ketonen die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome in gleichem Grade hydrogenisirt, das eine von ihnen aber mit einem secundären und das andere mit einem primären Alkyl verbunden, so wird bei der Oxydation vorzugsweise dieses zweite oxydirt, resp. abgespalten."

Nach dem uns über den relativen Einfluss der secundären und primären Radicale Bekanntgewordenen ist es höchst wahrscheinlich, dass ein tertiäres Radical in einem noch höheren Grade, als das secundäre die Resistenzfähigkeit des mit ihm

verbundenen Kohlenwasserstoffrestes bedingen wird. Für die Beurtheilung des Einflusses eines tertiären Radicals disponiren wir aber leider über ein noch spärlicheres Material, als bei den secundären. Von den hierhergehörenden Ketonen ist nämlich nur das eine

$$CH_3 . CO . CH_2C(CH_3)_3$$

bekannt, welches Butlerow[1]) bei der Oxydation des Isodibutylens durch Chromsäuregemisch erhalten hat. Obiger Voraussetzung gemäss war bei der Oxydation dieses Ketons neben der Trimethylessigsäure die Bildung einer ansehnlichen Menge von Tertiärbutylessigsäure zu erwarten. Diese Erwartung findet auch scheinbar in den Beobachtungen Butlerow's eine Bestätigung, denn die ölförmige, aus dem Keton gewonnene Säure destillirte in weiten Grenzen und hauptsächlich bei 165°—175° über, während Trimethylessigsäure bei 164° siedet. Ausserdem hatte das aus der bis 172° überdestillirten Fraction dargestellte Silbersalz denselben Silbergehalt, wie Silbercapronat (gefunden 48,4% Ag, berechnet 48,43% Ag). Leider wird aber die Sicherheit dieser Bestätigung durch die unvollkommene Reinheit des Ketons (es siedete bei 125°—130°) und die geringe Menge desselben, welche Butlerow zur Verfügung gestanden, beeinträchtigt. Immerhin scheint mir aber die Voraussetzung, dass das tertiäre Radical in derselben Richtung, wie das secundäre, jedoch noch in grösserem Grade auf die Oxydationsfähigkeit der mit ihm verbundenen Kohlenstoffatome Einfluss ausübt, eine sehr wahrscheinliche zu sein.

Aus dem bisher Besprochenen ergiebt sich, dass der Einfluss der Structur der Radicale ein bedeutenderer ist, als derjenige der Grösse derselben. Dies ist nur insofern richtig, wenn man die allgemeine Structur der Radicale, also die Ordnung derselben, im Auge hat; die nähere Structur der Radicale scheint hingegen keinen erheblichen Einfluss auszuüben. Zu diesem sechsten Satze gelangt man wenigstens aus dem Vergleiche der Oxydation des Methylisoamylketons und des Methylbutylketons, denn das Verhältniss der Haupt- zu der Nebenreaction ist bei diesen beiden Ketonen ziemlich das gleiche.

---

[1]) Ann. Chem. 189, 78.

Nachdem wir den Einfluss der Natur der Radicale so eingehend, als das in vielen Beziehungen sehr lückenhafte experimentelle Material gestattete, aufgeklärt haben, bleibt uns die Besprechung des Einflusses der Hydrogenisation übrig. Diesbezüglich kann vorerst aus allem dem über die Oxydation der Ketone bis jetzt Bekanntgewordenen gefolgert werden (Satz 7), „dass das Methyl weniger oxydabel ist, als alle wasserstoffärmeren an dem Carbonyl angelagerten Kohlenstoffatome, so dass durch die Substitution des einen oder zwei von seinen Wasserstoffatomen durch beliebige Alkyle die Oxydationsfähigkeit immer gesteigert wird, wenn auch in verschiedenem, je nach der Natur des Alkyls modificirtem Grade. Am stärksten wird die Oxydationsfähigkeit gesteigert, wenn das substituirende Radical Methyl ist, weniger stark, wenn dasselbe ein kohlenstoffreicheres primäres Alkyl ist und am wenigsten, wenn es ein secundäres Alkyl[1]) ist.“ Dieser Satz wird unter anderem durch das Verhalten bei der Oyydation des Methylisobutylketons, des Methylbutylketons und des Methyläthylketons bestätigt, denn bei der Hauptreaction bleibt in allen diesen drei Fällen mit dem Carbonyl das Methyl verbunden, die Neben-

[1]) Das tertiäre Alkyl wird wohl, wie bereits hervorgehoben, die Oxydationsfähigkeit in einem noch geringeren Grade als das secundäre steigern, oder gar vielleicht dieselbe herabdrücken, so dass z. B. bei der Oxydation des Ketons

$$CH_3COCH_2C(CH_3)_3$$

die Hauptreaction möglicher Weise in der Bildung von CO_2 und Tertiärbutylessigsäure bestehen wird. Diese Speculationen bedürfen selbstverständlich noch einer experimentellen Prüfung. Es ist übrigens schon seit langer Zeit ein Fall bekannt, wo eine CH_2-Gruppe bei der Oxydation resistenter erscheint als die Methylgruppe. Dieser Fall ist die von Heintz (Ann. Chem. 198, 45) studirte Oxydation des Diacetonamins, d. h. Methylisobutylketons mit Chromsäuregemisch, in welchem der Wasserstoff der CH-Gruppe durch NH_2 ersetzt ist. Der genannte Forscher ist dabei zu dem Schlusse gelangt, dass Diacetonamin bei der Oxydation ein von den anderen Ketonen abweichendes Verhalten offenbart, weil es sich in zwei Richtungen oxydirt und dabei das Carbonyl vorzüglich in Verbindung mit CH_2, nicht mit CH_3 bleibt, indem bei der Hauptreaction Amidoisopropylessigsäure und bei der Nebenreaction Amidoisobuttersäure entstehen. Jetzt erscheint diese Reaction nicht mehr anormal, denn ihr Verlauf differirt z. B. von demjenigen des Methylisobutylketons in keinem grösseren Grade, als der Oxydationsgang dieses letzteren vom solchen des Methylbutylketons.

reaction aber findet bei dem ersten Keton in erheblichem Grade statt, bei dem zweiten ist sie kaum bemerkbar und beim dritten konnte sie gar nicht wahrgenommen werden.

Aus dem Verhalten bei der Oxydation des Aethylisopropylketons ergiebt sich ferner, dass dimethylirtes Methyl ($CH(CH_3)_2$) oxydabler ist als das monomethylirte ($CH_2 . CH_3$), denn bei der Hauptreaction entstehen Propionsäure und Aceton. Weil aber bei diesem Keton die zu Isobuttersäure und Essigsäure führende Nebenreaction in erheblichem Grade stattfindet, während bei dem Methyläthylketon die Nebenreaction gar nicht wahrgenommen wurde, so ist zu schliessen, dass die Differenz in der Oxydationsfähigkeit des Methyls und des methylirten Methyls grösser ist, als eine solche zwischen dem letzteren und dem dimethylirten. Dies lässt sich in der folgenden Weise verallgemeinern: (Satz 8) „Dialkylirtes Methyl ist oxydabler als monoalkylirtes, wenn die Alkyle die gleichen sind. Die Substitution des ersten Wasserstoffatoms im Methyl führt aber eine grössere Steigerung der Oxydationsfähigkeit nach sich, als die Substitution durch dasselbe Alkyl des zweiten." Deshalb wird voraussichtlich bei der Oxydation eines Ketons von der allgemeinen Formel:

$$\left.\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\right\rangle CH . CO . CH_2 . R,$$

wenn $R = R' = R''$ ist, vorzüglich die CH-Gruppe oxydirt, resp. abgespalten. Es kann aber nicht behauptet werden, dass dies auch allgemein dann stattfinden wird, wenn alle drei R verschieden sind, oder bloss $R' = R''$ ist, es darf z. B. die Möglichkeit nicht abgesprochen werden, dass bei der Oxydation des Ketons:

$$\left((CH_3)_2 CH\right)_2 CH . CO . CH_2 . CH_3$$

vorwiegend die Gruppe CH_2 und nicht die dem Carbonyl benachbarte CH oxydirt wird. Die Entscheidung dieser Frage muss jedoch der künftigen Forschung überlassen werden; in den bisher bekanntgewordenen Fällen übt aber der Grad der Hydrogenisation den hervorragendsten, die allgemeine Structur der Radicale einen geringeren und die Grösse der letzteren den kleinsten Einfluss auf die Oxydationsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome aus. Deshalb glaube

ich die Hauptresultate dieser, in mancher Hinsicht lückenhaften Untersuchung, aus welcher zu ersehen ist, dass die Oxydation der Ketone eine viel complicirtere Reaction ist, als man je vermuthet hat, in der folgenden Weise formuliren zu dürfen:

I. Bei der Oxydation werden in den Ketonen der aliphatischen Reihe voraussichtlich die mit dem einen, von den dem Carbonyl benachbarten, Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatome hydroxylirt. Die Moleküle der entstandenen Hydroxylverbindungen können dann in Folge der von Oxydation begleiteten Hydratation an der Bindungsstelle der beiden oxydirten Kohlenstoffatome eine Spaltung erleiden, wodurch zwei Moleküle aliphatischer Säuren, oder ein Molekül der letzteren neben einem Molekül Keton entstehen.

II. Ist von den mit dem Carbonyl direct verbundenen Kohlenstoffatomen nur das eine hydrogenisirt, so wird nur dieses oxydirt, resp. abgespalten. Sind aber beide hydrogenisirt, so verläuft die Oxydation des Ketons durch Chromsäuregemisch bei ca. 100° gewöhnlich in zwei Richtungen, indem in einigen Molekülen desselben das eine, in anderen das andere von diesen Kohlenstoffatomen oxydirt, so dass eine Haupt- und eine Nebenreaction stattfinden. Dabei kommen folgende Fälle in Betracht:

III. Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, so wird bei der Hauptreaction das wasserstoffärmere von ihnen oxydirt, resp. abgespalten, bei der Nebenreaction hingegen das wasserstoffreichere.

VI. Sind diese Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt, das eine aber mit secundären (oder tertiären?) und das andere mit primären Alkylen verbunden, so wird hauptsächlich dieses andere oxydirt, resp. abgespalten.

V. Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt und mit Radicalen

gleicher Ordnung, aber verschiedener Grösse verbunden, so wird vorzugsweise das mit dem kohlenstoffärmeren verbundene oxydirt, resp. abgespalten.

Die soeben formulirten Resultate wurden, wie wir gesehen haben, erzielt, als die Ketone mit Chromsäuregemisch bei der Temperatur des siedenden Wasserbades oxydirt wurden. Es erschien nun die Frage interessant, ob der Verlauf der Oxydation von Bedingungen, wie Temperatur und Natur des Oxydationsmittels, abhängig sei. Sollte dies der Fall sein, so durfte man erwarten, dass, besonders bei Ketonen, bei denen die Differenz in der Oxydationsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gross ist, durch Variirung der Oxydationsbedingungen sich solche auffinden lassen würden, bei welchen die Reaction ausschliesslich in einer Richtung verläuft. Als Versuchsobject zur Aufklärung dieser Frage schien mir von den leichter zugänglichen Ketonen besonders Methylbutylketon geeignet zu sein, weil bei diesem die besagte Differenz eine sehr erhebliche ist und die Nebenreaction, da bei derselben die kohlenstoffreichere Säure (normale Valeriansäure), als bei der Hauptreaction (Buttersäure) entsteht, leicht zu constatiren war.

Deshalb habe ich Methylbutylketon, welches ich mir in der früher erwähnten Weise dargestellt habe, bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Oxydationsmitteln oxydirt. Um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, wurde das Keton unter sonst gleichen Bedingungen einmal bei hohen, ein anderes Mal bei niedrigliegender Temperatur oxydirt und, um den Einfluss der Natur des Oxydationsmittels ausfindig zu machen, wurde dasselbe unter ähnlichen Bedingungen mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt. Die ersten Versuche wurden mit schwefelsäurefreier Chromsäure ausgeführt, von welcher so viel genommen wurde, dass auf 1 Mol. Keton 3 Atome Sauerstoff zur Einwirkung kamen. Da es sich bei diesen und den anderen weiter unten beschriebenen Versuchen bloss darum handelte, die Frage zu entscheiden, ob bei denselben Valeriansäure sich gebildet hatte oder nicht, so wurde auf die übrigen Oxydationsprodukte nicht geachtet, man wusste ja, dass dieselben aus Buttersäure und Essigsäure bestehen.

Versuch I. Die Oxydation bei 150°—155° wurde in drei zugeschmolzenen Röhren, von denen jede mit 5 Grm. Keton, 10 Grm. CrO_3 und 20 Grm. Wasser beschickt war, ausgeführt. Die Röhren wurden sofort nach dem Einschmelzen in ein auf 135° vorgewärmtes Oelbad eingesetzt und verblieben daselbst bei 150°—155° während 5 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit war die Chromsäure augenscheinlich vollkommen reducirt, denn der Inhalt der Röhren bestand aus einer hellgrünen, festen, von einer grünen Flüssigkeit durchtränkten Masse. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich in denselben ein beträchtlicher Druck. Das Produkt wurde nun in einen Kolben gegeben, mit Wasser versetzt und mit Schwefelsäure destillirt. Das mit Soda neutralisirte Destillat wurde eingeengt und darauf mit Schwefelsäure zersetzt. Die dabei aufschwimmende Oelschicht wurde abgehoben, und zu derselben vorsichtig Wasser hinzugegeben. Es bildeten sich dabei zwei Schichten, welche nur nach Zugabe verhältnissmässig beträchtlicher Wassermengen verschwanden. Schon dieser Umstand, d. h. die Nichtmischbarkeit der Oelschicht in allen Verhältnissen mit Wasser, wies darauf hin, dass in derselben eine kohlenstoffreichere Säure, als Buttersäure, enthalten war und die weitere Untersuchung hat diese Schlussfolgerung ausser Zweifel gestellt. Die wässrige Lösung der besagten Oelschicht wurde mit Natriumcarbonat gesättigt und von der Lösung der Natriumsalze, nach Zugabe von wenig Schwefelsäure, ein Theil abdestillirt. Das Destillat erwärmte man mit Silbercarbonat und liess dann das entstandene Silbersalz auskrystallisiren. Die Mutterlauge der Krystalle wurde mit SO_4H_2 angesäuert und zu den Natriumsalzen zurückgegeben. Alsdann wurde wieder ein Theil abdestillirt und so gelangte man durch Wiederholung der Operationen[1]) zu 5 Fractionen Silbersalz, welche in zu Dendriten vereinigten Nadeln krystallisirten:

						Berechnet für $C_5H_9AgO_2$	=	51,67 %	Ag.
1.	0,0492	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0264 Grm.	=	53,65 %	Ag.
2.	0,0683	„	„	„	„	0,0367 „	=	53,73 „	Ag.
3.	0,0900	„	„	„	„	0,0484 „	=	53,77 „	Ag.
4.	0,3820	„	„	„	„	0,2070 „	=	54,18 „	Ag.
5.	0,1502	„	„	„	„	0,0822 „	=	54,6 „	Ag.
						Berechnet für $C_4H_7AgO_2$	=	55,38 %	Ag.

[1]) In der gleichen Weise wurden die Natriumsalze in den nach-

Versuch 2. Parallel mit diesem Versuche wurde ein anderer bei niedrig liegender Temperatur ausgeführt. Bei demselben wurden 10 Grm. Keton zu der Lösung von 20 Grm. CrO_3 in 40 Grm. Wasser gegeben und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Da dasselbe sich dabei schwach erwärmte, so wurde der Kolben von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser eingetaucht. Nachdem die Selbsterwärmung sich erschöpft hatte, liess man den Kolben einige Monate bei Zimmertemperatur stehen, und da die Reaction während dieses Zeitraums nicht merklich vorgeschritten war, so wurde der Kolben 24 Stunden im Wasserbade bei etwa 40° erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit war der Inhalt des Kolbens zu einer braunen, gallertartigen Masse erstarrt. Nach Zusatz von viel Wasser wurde das rückständige Keton abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und einer neuen Destillation unterworfen. Das neue Destillat wurde in ganz derselben Weise, wie bei dem Versuch 1 behandelt, die aus den Natriumsalzen abgeschiedene Oelschicht mischte sich aber diesmal in jedem Verhältnisse mit Wasser und gab Silbersalze, welche zwar gleichfalls in aus Nadeln bestehenden Dendriten krystallisirten, jedoch scharf auf Silberbutyrat stimmenden Metallgehalt hatten:

1.	0,1218 Grm.	des Salzes gaben	0,0676 Grm.	= 55,5 %	Ag.
2.	0,1133 „	„ „	0,0634 „	= 55,9 „	Ag.
3.	0,1103 „	„ „	0,0612 „	= 55,5 „	Ag.
		Berechnet für $C_4H_7AgO_2$		= 55,38 %	Ag.

Nachdem auf diese Weise der Einfluss der Temperatur bei einem Oxydationsmittel constatirt war, erschien es interessant, denselben noch bei einem anderen Oxydationsmittel zu verfolgen. Von diesen letzteren schien am geeignetsten Kaliumpermanganat zu sein, da dasselbe auf das Keton schon bei gewöhnlicher Temperatur relativ leicht einwirkt.

Versuch 3. 10 Grm. Keton wurden auf einmal zu der in einer Stöpselflasche befindlichen Lösung von 30 Grm. Permanganat in 1,5 Liter Wasser gegeben, und das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei es von Zeit zu Zeit

folgenden Versuchen in Silbersalze umgewandelt mit dem Unterschiede, dass in einigen Fällen Salzsäure statt SO_4H_2 verwendet wurde.

gut umgeschüttelt wurde. Nach einigen Tagen war die Reaction erschöpft und gab ein sauer reagirendes Produkt. Letzteres wurde mit Soda übersättigt, und das rückständige Keton abdestillirt. Alsdann entfernte man durch Absaugen die Manganoxyde, destillirte von der Lösung der Alkalisalze, nach dem Ansäuern mit SO_4H_2, einen Theil ab, neutralisirte das Destillat mit Soda und engte die Lösung der Natriumsalze ein. Die aus den letzteren gewonnene Oelschicht und Silbersalze verhielten sich wie im Versuche 2:

1.	0,1521	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0843	Grm.	= 55,42 % Ag.
2.	0,0714	„	„	„	„	0,0394	„	= 55,18 „ Ag.
3.	0,0899	„	„	„	„	0,0495	„	= 55,06 „ Ag.
4.	0,0858	„	„	„	„	0,0476	„	= 55,36 „ Ag.
					Berechnet für $C_4H_7AgO_2$			= 55,38 % Ag.

Versuch 4 wurde mit einer sehr verdünnten Permanganatlösung (0,33 %) in der Wärme ausgeführt. Es wurden drei mit Rückflusskühler versehene Kolben, von denen jeder mit einer Lösung von 10 Grm. Permanganat in 3 Liter Wasser beschickt war, auf ca. 80° erwärmt. Nach Erreichung dieser Temperatur gab man vermittelst Hahntrichter in einen jeden Kolben 3,5—4 Grm. Keton und erhitzte alsdann den Inhalt der Kolben fast bis zum Sieden. Nach einer $^1/_2$ Stunde war die Reaction zu Ende. Die aus dem schwach alkalisch reagirenden Produkt, in derselben Weise wie in Versuch 3, gewonnene saure Oelschicht und Silbersalze zeigten dasselbe Verhalten wie im Versuch 1:

					Berechnet für $C_5H_9AgO_2$			= 51,67 % Ag.
1.	0,0389	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0206	Grm.	= 52,9 „ Ag.
2.	0,1195	„	„	„	„	0,0640	„	= 53,5 „ Ag.
3.	0,1209	„	„	„	„	0,0649	„	= 53,6 „ Ag.
4.	0,2960	„	„	„	„	0,1605	„	= 54,2 „ Ag.
5.	0,2083	„	„	„	„	0,1142	„	= 54,8 „ Ag.
6.	0,1686	„	„	„	„	0,0920	„	= 54,5 „ Ag.
7.	0,3209	„	„	„	„	0,1781	„	= 55,5 „ Ag.
					Berechnet für $C_4H_7AgO_2$			= 55,38 % Ag.

Der Einfluss der Temperatur giebt sich also bei dem Permanganat in derselben Weise, wie bei der Chromsäure kund: bei niedrig gelegener Temperatur erfolgt die Oxydation des Ketons nur in einer Richtung, bei erhöhter Temperatur aber in zwei. Ebenso verläuft in zwei Richtungen die Oxydation

des Ketons, wie wir früher gesehen haben, mit Chromsäuregemisch und zwar wie unter den von mir gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen, so auch unter denen von Kraft gegebenen. Die Oxydation mit dem Kraft'schen Chromsäuregemisch wurde zwar bei niedriger Temperatur eingeleitet, aber dieselbe ist von einer sehr beträchtlichen Selbsterwärmung begleitet, und deshalb war die Temperatur des Oxydationsgemisches, wenigstens an einigen Stellen, schon von Anfang an eine hohe. Wir sehen also, dass Methylbutylketon bei den höher gelegenen Temperaturen, wie von der Chromsäure, so auch von dem Permanganat und dem Chromsäuregemisch verschiedener Concentration in der gleichen Weise in zwei Richtungen oxydirt wird.[1]) Es hat nun Interesse, auch die Oxydation mit Salpetersäure zu untersuchen, da dieses Oxydationsmittel bekanntlich in manchen Fällen sich abweichend von den übrigen verhält.

Versuch 5. In eine tubulirte Retorte, an deren Hals die Röhre eines Rückflusskühlers angeschmolzen war, gab man 10 Ccm. Keton, das gleiche Volum Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) und doppelt so viel Wasser. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung bemerkbar war, so wurde die Retorte vorsichtig auf die Siedetemperatur erhitzt; da aber trat plötzlich eine stürmische Reaction ein, welche sich übrigens bald mässigte, so dass die Einwirkung durch weiteres Erwärmen unterstützt werden musste. Nachdem die Reaction sich erschöpft hatte, wurde der Inhalt der Retorte in einen mit viel Wasser beschickten Kolben gegeben und dann der Destillation unterworfen. Als ca. $^1/_3$ überdestillirt war, wurde die Destillation unterbrochen und das nach Nitroverbindungen riechende Destillat, in der Absicht, die letzteren zu reduciren, mit Zinn und Salzsäure, bis der Geruch nach Nitroverbindungen gänzlich verschwunden war, erwärmt. Hiernach wurde ein Theil der

[1]) Der gleiche Oxydationsverlauf unter dem Einflusse so verschiedener Oxydationsmittel scheint mir ganz bestimmt darauf hinzuweisen, dass in allen Fällen das Keton direct der Oxydation unterlegen war, ohne dass aus demselben, als intermediäre Produkte, Condensationsprodukte sich gebildet haben, denn sonst müssten in den verschiedenen Fällen, welche die Condensation doch gewiss nicht in gleicher Weise begünstigen konnten, ganz abweichende Resultate erhalten worden sein.

Flüssigkeit abdestillirt und mit Soda neutralisirt, wobei vollkommen weisse Natriumsalze erhalten wurden. Diese, in der üblichen Weise behandelt, gaben eine Oelschicht, welche sich ganz so, wie in den Versuchen 1 und 4 verhielt und die folgenden Silbersalze lieferte:

Berechnet für $C_5H_9AgO_2$ = 51,67 % Ag.

1.	0,1724	Grm.	des	Salzes	gaben	0,0921	Grm.	= 53,4	%	Ag.
2.	0,1640	„	„	„	„	0,0875	„	= 53,3	„	Ag.
3.	0,0509	„	„	„	„	0,0274	„	= 53,8	„	Ag.
4.	0,1539	„	„	„	„	0,0824	„	= 53,5	„	Ag.

Berechnet für $C_4H_7AgO_2$ = 55,38 % Ag.

Aus all' dem Mitgetheilten ist zu ersehen, dass die Natur des Oxydationsmittels auf den Verlauf der Oxydation des Methylbutylketons, wenn man von der Bildung stickstoffhaltiger Produkte bei der Oxydation mit Salpetersäure absieht, keinen in die Augen springenden Einfluss auszuüben scheint[1]), wohl aber wird dieser Verlauf von der Temperatur des Experiments beeinflusst und dieser Einfluss lässt sich in folgenden Sätzen formuliren:

1. Der Oxydationsverlauf des Methylbutylketons ist von der Temperatur abhängig.

2. Bei niedriggelegenen Temperaturen verläuft die Oxydation nur in einer Richtung, und es wird nur das weniger hydrogenisirte von den dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatomen oxydirt, resp. abgespalten.

3. Bei höheren Temperaturen gesellt sich zu dieser Reactionsrichtung auch die andere, bei welcher umgekehrt das wasserstoffreichere von diesen Atomen der Oxydation unterliegt.

4. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass bei einer sehr hohen Temperatur, wenn nur das Keton dieselbe vertragen könnte, die Reaction wieder bloss in einer Richtung, aber der ersten entgegengesetzten, verlaufen würde.

---

[1]) Dasselbe glaubt Herez (Ann. Chem. 186, 260) für Methylpropylketon dargethan zu haben, da er aber mit sehr geringen Mengen von Keton operirt hat und zur Trennung der sauren Oxydationsprodukte sich einer sehr unvollkommenen Methode (fractionirte Krystallisation der Silbersalze) bedient hatte, so erschienen mir seine Versuche nicht genug überzeugend.

Vor einigen Jahren hat Kablukoff[1]) aus thermochemischen Daten die Regel abgeleitet, dass die Bildungswärme einsäuriger Alkohole von den primären zu den tertiären zunimmt, und Konowaloff[2]) hat gefunden, dass die Bildung der Ester tertiärer Alkohole aus den Olefinen von grösserer Wärmeentwickelung begleitet wird, als bei den anderen Alkoholen. Hiernach erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass auch bei den Ketonen die Hydroxylirung eines Wasserstoffatoms in einer CH-Gruppe mehr Wärme entwickelt, als in einer CH_2-Gruppe und in dieser wieder mehr, als in dem Methyl. Sollte sich aber diese Vermuthung bestätigen, dann könnte der Einfluss der Temperatur auf denOxydationsverlauf des Methylbutylketons, wenn man nur die erste Reactionsphase, welche, wie ich vermuthe, in der Bildung der Ketole besteht, beachtet, entsprechend den von Potilitzin[3]) aufgestellten Grundsätzen, in folgender Weise formulirt werden: Bei niedriger Temperatur verläuft die Reaction in der Richtung, in welcher am meisten Wärme frei wird; bei höheren Temperaturen gesellt sich zu dieser Richtung auch die andere, bei welcher weniger Wärme entwickelt wird.

Das soeben Ausgesprochene führt weiter zu der Voraussetzung, dass bei Ketonen, von welchen durch Chromsäuregemisch nach beiden Richtungen nicht um Beträchtliches verschiedene Mengen oxydirt werden, z. B. beim Aethylpropylketon, die Wärmetönungen dieser beiden Reactionsrichtungen sehr nahe liegende sind; dann ist aber zu erwarten, dass auf die Oxydation solcher Ketone die Temperatur keinen hervorragenden Einfluss ausüben wird. Und dies scheint auch in der That der Fall zu sein, denn die Oxydation des Aethylpropylketons verläuft, wie bei hohen, so auch bei niedrigen Temperaturen nach beiden Richtungen, und es scheint auch das Verhältniss der Haupt- zur Nebenreaction unter den verschiedenen Bedingungen ziemlich das gleiche zu sein.[4])

[1]) Journ. russ. chem. Gesell. **19**, 566. [2]) Das. S. 60.

[3]) Ber. **17**, 1308.

[4]) Das Nähere über die Oxydation dieses Ketons wird ein anderes Mal mitgetheilt werden. Die Oxydationsprodukte desselben lassen sich, wie ich gefunden habe, ganz genau bestimmen, wenn man sich der etwas modificirten Luck'schen Methode zur Trennung der Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure (Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, 185), welche die Arbeit mit geringen Ketonmengen gestattet, bedient.

Diesen Muthmassungen darf, wie mir scheint, Wahrscheinlichkeit nicht abgesprochen werden, und deshalb lässt sich die Oxydation der gemischten Ketone, wenn man darunter wiederum nur die erste, zur Bildung der Ketole führende, Reactionsphase versteht, voraussichtlich in der folgenden Weise formuliren: Die Oxydation der gemischten Ketone, in welchen die beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, verläuft bei 100° in der Regel in zwei Richtungen und dabei hauptsächlich in derjenigen, bei welcher am meisten Wärme frei wird. Je grösser der Unterschied in den Wärmetönungen der beiden Reactionsrichtungen ist, in desto grösserem Grade herrscht auch die eine von ihnen vor.

Vor dem Abschlusse dieser Abhandlung habe ich noch eine angenehme Pflicht zu erfüllen und meinen geschätzten Mitarbeitern: Pawlinoff, Kuwschinoff und Remisoff für ihren Beistand, welchen sie mir bei der Ausführung mancher von den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen angedeihen liessen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Warschau, chem. Universitätslaborat., 6. Juni 1891.

Zur Oxydation tertiärer Alkohole;

von

Georg Wagner.

Die tertiären Alkohole sind bis jetzt ausschliesslich mit Chromsäuregemisch oxydirt worden, es wurde aber schon von verschiedenen Seiten[1]) hervorgehoben, dass von diesem Oxydationsmittel, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht die tertiären Alkohole selbst, sondern die aus denselben durch Dehydra-

---

[1]) Popoff, „Sammlung der im chemischen Laboratorium der Universität Warschau ausgeführten Untersuchungen", Warschau 1876, S. 108. Markownikoff, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 3, 205.

tation entstandenen und in dem Oxydationsgemisch stets anwesenden[1]) Olefine oxydirt werden. Und in der That wurden bei der Oxydation dieser Alkohole nur solche Produkte erhalten, welche aus den ihnen entsprechenden Olefinen entstehen können. Eine Ausnahme hiervon machen auch nicht die vor einigen Jahren erschienenen Untersuchungen der Oxydationsprodukte des Aethyldipropylcarbinols von A. Tschebotareff und A. Saytzeff[2]) und derjenigen des Methyldipropylcarbinols von A. Gortaloff und A. Saytzeff[3]), obwohl es auf den ersten Blick scheinen möchte, als liege eine solche vor. Während nämlich die aus dem zuerst genannten Alkohol gewonnenen Produkte: Butyron, Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure, aus dem correspondirenden Nonylen

$$CH_3.CH:C(C_3H_7)_2$$

entstanden gedacht werden können, lässt sich die Oxydation des Methyldipropylcarbinols zu denselben Oxydationsprodukten nur dann in ungezwungener Weise erklären, wenn man bei seiner Dehydratation die Bildung zweier Octylene:

$$(CH_3)(C_3H_7)C:CH(C_2H_5) \text{ und } CH_2:C(C_3H_7)_2$$

voraussetzt. Diese Voraussetzung stösst aber auf keinerlei Schwierigkeiten, da ich gezeigt habe, dass die Abspaltung von JH aus den secundären und tertiären Jodüren vermittelst weingeistiger Kalilauge in zwei Richtungen stattfindet[4]) und Eltekoff[5]) gefunden hat, dass beim Erwärmen einer Lösung des tertiären Amylalkohols in wässriger Schwefelsäure neben Trimethyläthylen auch das unsymmetrische Methyläthyläthylen entsteht.

Hieraus ergiebt sich, dass wir die Oxydation der tertiären Alkohole wahrscheinlich gar nicht kennen, und dass, um dieselbe kennen zu lernen, solche Oxydationsmittel, welche diese Alkohole zu dehydratiren nicht im Stande sind, gewählt werden müssen. Da diesen Anforderungen eine neutrale Permanganatlösung mir am Besten zu entsprechen schien, so habe ich mit derselben einige tertiäre Alkohole in der Absicht, die Oxyda-

---

[1]) Butlerow, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. **3**, 277.
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 193 u. 202. [3]) Das.
[4]) „Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen", Warschau 1888, S. 48.
[5]) Journ. d. russ. chem. Gesell. **14**, 389.

tionsprodukte der ersten Reactionsphase aufzufinden, studirt. Ich ging nämlich von der Vorstellung aus, es bestehe die Oxydation dieser Alkohole, wie überhaupt aller organischen Verbindungen, in einer Hydroxylirung und erwartete ich, dass in den tertiären Alkoholen, wie in den Ketonen, der Hydroxylirung eine von den mit dem bereits oxydirten Kohlenstoffatom direct verbundenen Atomgruppen anheimfallen, so dass z. B. aus Trimethylcarbinol als erstes Produkt Oxyisobuttersäure entstehen werde. Hierbei habe ich mich aber bald überzeugt, dass Trimethylcarbinol selbst von einer alkalischen 4 procent. Permanganatlösung sogar in der Wärme kaum angegriffen wird, und dass der tertiäre Amylalkohol sich zwar von einer neutralen Permanganatlösung derselben Concentration bei Zimmertemperatur oxydiren lässt, die Reaction jedoch erst nach Monaten erschöpft wird, dass also diese beiden Alkohole für die Zwecke, welche ich verfolgte, ungeeignet sind. Es bleibt nun nur die Hoffnung, die gewünschten Resultate bei tertiären Alkoholen, in denen die leicht oxydable Gruppe CH enthalten ist, zu erzielen. Die Möglichkeit, die Oxydation eines solchen Alkohols auszuführen, wurde mir von meinem Freunde D. Pawloff gegeben, indem er mir das von ihm durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Isobutyrylchlorid dargestellte, vollkommen reine Dimethylisopropylcarbinol (Siedep. 117° — 118°) zur Disposition stellte.

Die Oxydation dieses Alkohols, bei der ich obiger Voraussetzung gemäss die Bildung von Pinakon

$$(CH_3)_2C(OH).CH(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3)_2$$

erwartete, wurde in der folgenden Weise bei Zimmertemperatur ausgeführt.

10 Grm. genannten Alkohols wurden in etwa 300 Grm. Wasser gelöst, und zu dieser Lösung eine von 10 Grm. Permanganat in 1 Lit. Wasser in kleinen Portionen successiv hinzugesetzt, wobei man mit jeder nachfolgenden Zugabe abwartete bis die vorhergehende vollkommen reducirt war. Nachdem die Reaction erschöpft war, wozu es einiger Tage bedurfte, wurde das schwach alkalisch reagirende Produkt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die im Destillate schwim-

mende Oelschicht wurde nach Zugabe von Pottasche abgehoben, entwässert[1]) und destillirt. Das Sieden begann bei ca. 100°; zwischen dieser Temperatur und 115° war nur ein sehr geriner Theil, in welchem Aceton sich vermittelst Natriumbisulfit nachweisen liess, übergegangen und bei 117° war das Gefäss fast leer. Es schien also, als habe sich das erwartete Pinakon nicht gebildet, denn dasselbe siedet ja bei einer viel höher liegenden Temperatur. Dem war aber nicht so, und das Pinakon, wie weiter gezeigt wird, wenn auch in geringer Menge unter den Oxydationsprodukten zugegen. Als nämlich in das fast leere Destillationskölbchen ein Stückchen Eis eingeworfen wurde, schieden sich nach einigen Minuten die für das Pinakonhydrat so charakteristischen Tafeln aus. Es war nun zu untersuchen, ob nicht etwa grössere Mengen desselben in dem Destillationsrückstande zu finden waren. Deshalb wurde der letztere nach Entfernung der Manganoxyde und nach Zugabe von Pottasche ausgeäthert. Die ätherischen Extracte hinterliessen auch wirklich ca. 0,2 Grm. einer öligen, dicken Flüssigkeit, welche nach dem Auflösen in wenig heissem Wasser und darauf folgender Abkühlung der Lösung schöne, vierseitige Tafeln des Pinakonhydrats von dem Schmelzp. 46° lieferte. Die Lösung der Krystalle wurde in einem Probierröhrchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt, wobei die Lösung sich trübte und deutlichen Pinakolingeruch entwickelte.

Die nun erwiesene Bildung des Pinakons bei der Oxydation des Dimethylisopropylcarbinols stellt den ersten Fall einer directen Ueberführung eines gesättigten einsäurigen Alkohols in den entsprechenden zweisäurigen vor. Zugleich zeigt sie, dass die tertiären Alkohole ebenso wie die secundären in der ersten Oxydationsphase keine Spaltung erleiden, sondern Produkte von gleicher Kohlenstoffzahl liefern; diese Produkte sind jedoch schwer fassbar, weil die besagten Alkohole zu den schwer oxydablen Verbindungen gehören, auf welche die Oxydationsmittel tiefgreifend einwirken. Wegen der relativ grossen Stabilität des Ausgangsmaterials werden nämlich in solchen Fällen die leichter oxydablen Produkte der ersten Phase meist

[1]) Das über geglühter Pottasche getrocknete Oel wog ca. 7 Grm.

gleich weiter verändert und können deshalb in erheblichen Quantitäten sich nicht ansammeln.

Die Oxydation tertiärer Alkohole besteht also wohl allgemein in der Hydroxylirung des einen von den mit der Gruppe C(OH) direct verbundenen Kohlenstoffatomen, wobei die Oxydation solcher tertiärer Alkohole, in denen diese Kohlenstoffatome in verschiedenem Grade hydrogenisirt und mit verschiedenen Radicalen verbunden sind, voraussichtlich von denselben, oder ähnlichen Regeln, wie die, welche wir bei den Ketonen kennen gelernt haben, regulirt wird.

Warschau, chem. Universitätslaborat., 6. Juni 1891.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCIV. Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie;

von

Ad. Claus.

I. Die Hydroxylamin-Derivate des Benzils.

Bekanntlich sind es die aus dem Benzil bei der Umsetzung mit Hydroxylamin unter verschiedenen Umständen entstehenden fünf verschiedenen Stickstoff-Verbindungen, die man als α- und γ-Benzilmonoxim und als α-, β- und γ-Benzildioxim bezeichnet hat, gewesen, auf deren chemisches Verhalten und auf deren gegenseitige Beziehungen Victor Meyer vor etwa 3 Jahren seine erste stereochemische Theorie als eine Erweiterung, resp. Ergänzung des vant'Hoff-Wislicenus'schen Theorems gegründet hat. Musste diese, als eine erweiterte Stereochemie des Kohlenstoffs zu bezeichnende erste Hypothese von ihrem Urheber selbst nach verhältnissmässig kurzer Zeit wieder aufgegeben werden, so ist ihr unmittelbar eine neue Hypothese: die Stereochemie des Stickstoffs, gefolgt, für deren Ableitung in ihren beiden, ihr einerseits von V. Meyer, an-

dererseits von Hantzsch gegebenen Formen die genannten Derivate des Benzils genau zu der gleichen grundlegenden Rolle übernommen wurden, die sie bei der Begründung des ersten V. Meyer'schen Problems gespielt haben. Es ist, um es kurz zu sagen, die Annahme, dass die beiden isomeren Benzilmonoxime, ebenso wie die drei isomeren Benzildioxime je miteinander die gleiche chemische Structur hätten und ihren chemischen Eigenschaften nach haben müssten, welche überhaupt als conditio sine qua non die ganze Idee dieser stereochemischen Lehre hervorgerufen hat und beherrscht. — Hat mir diese Annahme von der Structurgleichheit der Benziloxime von Anfang an erhebliche Bedenken erweckt, so haben sich meine Zweifel an der Berechtigung dieser Voraussetzung in dem Grade vermehrt, als ich im Verfolg der interessanten Arbeiten von V. Meyer und Auwers Gelegenheit genommen habe, diese Verbindungen aus eigener Anschauung näher kennen zu lernen. Und so bin ich schon seit längerer Zeit zu der vollen Ueberzeugung gelangt, dass ein Beweis für die Structuridentität der Benziloxime durch die vorliegenden Untersuchungen durchaus nicht erbracht ist, dass sich vielmehr alle, für diese Verbindungen nachgewiesenen Reactionen und Erscheinungen mindestens ebenso gut, wie auf sogenannte stereochemische Unterschiede, auf bestimmte Structurverschiedenheiten zurückführen lassen, ja dass sogar für eine Anzahl von Eigenschaften der Benziloxime diese letztere Auffassung der Structurverschiedenheit unverkennbar eine natürlichere und einfachere Erklärung gewährt, als die Hypothese der Structurgleichheit. Wenn daher die Vertreter der Stereochemie des Stickstoffs verschiedentlich zu Gunsten ihrer Theorie betont haben, dieselbe sei nöthig und unvermeidlich, weil es eben nicht möglich sei, für die Isomerie der Oxime eine andere, als die stereochemische Erklärung abzuleiten, so werden die folgenden Erörterungen zunächst zeigen, dass diese Behauptung in Betreff der Oxime des Benzils jedenfalls nicht zutrifft. Und wenn Victor Meyer in seinem, in der chem. Gesellschaft zu Berlin gehaltenen Vortrag [1]):

[1]) Heidelberg, C. Winter's Universitätsbuchhandlung, 1890.

„Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung", S. 52 sagt:

„Auch wird ein Jeder, der die Thatsachen objectiv betrachtet, zugeben, dass wohl kaum für irgend eine andere Reihe von Substanzen die Structur durch so zahlreiche Einzelversuche ermittelt worden ist, wie für die Benziloxime."

so bin ich gewiss der letzte, welcher der Anerkennung dieses Thatbestandes als solchen nicht vollkommen beistimmte, da ich den Werth und die Bedeutung der in dieser Hinsicht ausgeführten Untersuchungen aus eigner Erfahrung sehr wohl zu schätzen weiss; allein es will mich bedünken, dass in verschiedenen der bezüglichen Thatsachen nichts weniger als Beweise für die Structurgleichheit der isomeren Benziloxime vorliegen. Vielmehr sind es gerade von V. Meyer und K. Auwers constatirte Beobachtungen, welche der gegentheiligen Ansicht, dass die Benziloxime nämlich nicht structuridentisch, sondern structurisomer sind, zur Stütze dienen!

Ich werde wohl kaum irren, wenn ich voraussetze, dass sich von den Lesern dieses Aufsatzes die meisten mit den Oximen des Benzils nicht experimentell, wenigstens nicht eingehender beschäftigt haben, dass also den wenigsten von ihnen diese Verbindungen und ihr Verhalten aus eigener Anschauung bekannt sind. Zur Vereinfachung und zur Erleichterung des Verständnisses dürfte es daher, namentlich um das Nachschlagen der Originalarbeiten behufs specieller Kenntnissnahme der im Einzelnen zu besprechenden Reactionen zu ersparen, angezeigt erscheinen, diese Reactionen in den folgenden Ausführungen durch eine kurze Beschreibung der massgebenden Verhältnisse zu illustriren, wenn ich auch dabei den ausserordentlich exacten Angaben von V. Meyer und Auwers gar nichts Neues hinzufügen kann, sondern mich dazu am besten möglichst deren eigener Worte bediene.

Was zunächst die beiden sogenannten Benzilmonoxime anbetrifft, so werden dieselben beide leicht durch Umsetzung des Benzils mit einem Molekül Hydroxylamin unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren erhalten, und zwar sowohl in saurer Lösung (d. h. bei Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat), wie in mehr oder weniger alkalischer Lö-

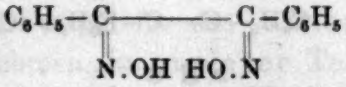
sung. Nur ist zur Erhaltung des sogenannten α-Monoxims das Einhalten einer niederen Temperatur (0° bis —15°) und das Vermeiden einer längeren Dauer der Reaction erforderlich, da diese Verbindung bei höherer Temperatur, namentlich bei längerer Digestion der Reactionsflüssigkeit vollständig in das isomere sogenannte γ-Monoxim übergeht. Es ist das Letztere also das beständigere der beiden isomeren Monohydroxylaminderivate des Benzils; dasselbe entsteht leicht und quantitativ auch aus der reinen α-Verbindung, wenn diese in ihrer absolut-alkoholischen Lösung 6—8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird, während umgekehrt aus ihm (der sogenannten γ-Verbindung) diese α-Verbindung bis jetzt auf keine Weise wieder zurückgewonnen werden kann. — Gegenüber diesem Sachverhalt ist nun der Umstand als bemerkenswerth besonders hervorzuheben, dass die unbeständige α-Isomere den höheren Schmelzp.: 137°—138°, die beständige sogenannte γ-Isomere dagegen den niederen Schmelzp.: 113°—114°, besitzt. Spricht aber schon diese Erscheinung, dass die höher schmelzende Isomere beim Erhitzen leicht in die niedriger schmelzende übergeht, dass aber auf keine Weise die niedriger schmelzende wieder in die höher schmelzende umgewandelt werden kann — bescheiden ausgedrückt, nicht zu Gunsten der Annahme, dass die beiden Verbindungen gleiche Structur hätten; so gilt die gleiche Schlussfolgerung unzweifelhaft in noch höherem Grad für die Thatsache, dass sich für die Acetylderivate, wie für die Benzylderivate der beiden sogenannten Benzilmonoxime die Schmelzpunktsbeziehungen in entgegengesetzten Sinn stellen, insofern von diesen Derivaten nun umgekehrt die der α-Verbindung — die natürlich auch wieder die unbeständigen sind — niedriger, bei 62° resp. bei 94°, schmelzen, während die der sogenannten γ-Verbindung bei grösserer Beständigkeit auch die höheren Schmelzpunkte, 79° resp. 114°, haben. — Ich habe mich im Vorstehenden mit Absicht so vorsichtig ausgedrückt, indem ich nur sagte, diese Verhältnisse sprechen nicht gerade zu Gunsten der Structurgleichheit, weil man aus gar mannigfacher Erfahrung weiss, wie unzuverlässig in vielen Fällen Speculationen über Schmelzpunktsbeziehungen sind. Allein mag

man im Allgemeinen darüber denken, wie man will, und mag man derartigen Betrachtungen sonst auch noch so geringe Bedeutung beimessen, in dem vorliegenden Fall werden unter der Voraussetzung von Structurgleichheit, ja selbst nur von Structuranalogie der beiden sogenannten Monoxime die angeführten Daten mindestens auffallend erscheinen müssen; während, wenn man für diese Umsetzungsprodukte des Benzils mit einem Molekül Hydroxylamin Verschiedenheit der Structur in dem Sinne annimmt, dass sie, wie unten ausgeführt, beide ganz verschiedenen Körperclassen angehören, die ungleichartige Aenderung der Beständigkeits- und Schmelzpunkts-Beziehungen alles Auffallende und Ueberraschende verliert.

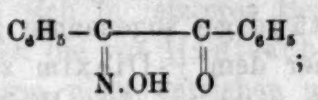
Eine weitere, gleichfalls von V. Meyer und Auwers nachgewiesene wichtige Thatsache, die hier eingehender zu erörtern ist, ist die, dass die beiden sogenannten Benzilmonoxime mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin noch einmal nach derselben Umsetzungsgleichung, nach der sie selbst sich aus Benzil und dem ersten Molekül Hydroxylamin ableiten, nämlich unter Bildung von einem Molekül Wasser und unter Zunahme ihrer empirischen Zusammensetzung um ein Stickstoff- und ein Wasserstoff-Atom, reagiren. Unverkennbar aber verläuft diese Reaction für die beiden Isomeren nicht ganz gleich, wenigstens, wie auch schon von den Entdeckern hervorgehoben ist, nicht unter gleichen Versuchsbedingungen, sondern erfolgt für das sogenannte α-Monoxim evident leichter. Denn während diese letztere Verbindung sich auch ohne jeglichen Zusatz eines Alkalis mit dem salzsauren Salz des Hydroxylamins direct beim Stehen der alkoholischen Lösung in gewöhnlicher Zimmertemperatur glatt zu dem sogenannten α-Benzildioxim umsetzt, hat die Ueberführung des sogenannten γ-Monoxims in das ihm entsprechende sogenannte γ-Dioxim nur unter der Einwirkung von freiem Hydroxylamin beobachtet werden können. — Wie von den Monohydroxylaminderivaten die sogenannte α-Verbindung den höhern Schmelzpunkt hat (137°), so ist auch das aus ihr entstehende sogenannte α-Dioxim das höher, bei 237° schmelzende, während das sogenannte γ-Dioxim den

niederen Schmelzp. 166° hat. Aber nicht mehr, wie das für die sogenannten Monoxime gilt, ist auch von den sogenannten Dioximen wieder die α-Verbindung die unbeständigere und die γ-Isomere die beständige, sondern mit der Umsetzung der Monoxime mit dem zweiten Molekül Hydroxylamin hat sich das Beständigkeitsverhältniss umgekehrt. Aus dem unbeständigen α-Monoxim ist das beständigere α-Dioxim, aus dem beständigen γ-Monoxim das äusserst unbeständige γ-Dioxim entstanden.

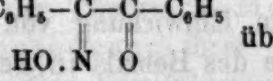
Wie mir scheint, findet diese hervorragend wichtige Erscheinung nach der Hantzsch'schen Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffs ihre Erklärung nicht in ganz ungezwungener Weise. Hantzsch hat allerdings die Formeln für die beiden sogenannten Benzilmonoxime, wie sie seiner Anschauung entsprechen, nicht speciell angegeben, da er jedoch für das sogenannte γ-Dioxim die folgende Configuration annimmt:



und in seiner Theorie für den Uebergang des γ-Monoxims in das γ-Dioxim von einer Aenderung in den localen Beziehungen des ersteren keine Rede ist, so folgt für das γ-Monoxim nothwendig das stereochemische Schema:



und für das α-Monoxim bleibt dann nur die folgende Configuration:

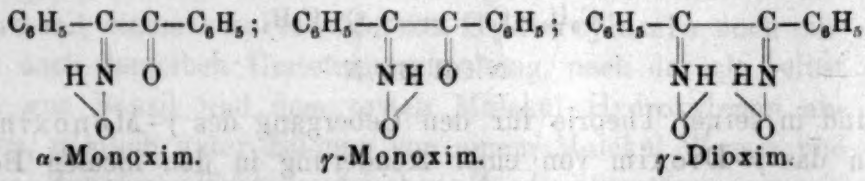


übrig.

In dem α-Monoxim wäre demnach der Hydroxylrest der Oximgruppe von dem Sauerstoffatom der unveränderten Carbonylgruppe abgewendet, stände also zu demselben in entferntester Beziehung, während in dem γ-Monoxim das Umgekehrte der Fall wäre, nämlich die beiden electronegativen Bestandtheile: Hydroxyl und Sauerstoff, in der nächsten stereographischen Beziehung zu einander ständen. Diese letztere Configuration aber müsste, soweit ich aus den allge-

meinen Principien der Stereochemie überhaupt, und auch speciell im Sinn von Hantzsch's Theorie, mir ein Urtheil abzuleiten vermag, unbedingt die nichtbegünstigte, die unbeständigere sein! Und damit steht eben die oben angeführte Thatsache, dass das sogenannte γ-Benzilmonoxim das beständigere der beiden Isomeren ist, geradezu im vollsten Widerspruch.

Anders stellt sich die Erklärung für das Verhältniss der zwei sogenannten γ-Benziloxime nach der neuen Theorie V. Meyer's, nach welcher die Stereochemie des Stickstoffs zunächst nur für die Hydroxylaminderivate gilt, indem in diesen der Wasserstoff des Hydroxyls als derjenige Bestandtheil aufgefasst wird, auf dessen verschiedene stereographische Stellung die sogenannten stereochemischen Erscheinungen zurückzuführen sind. Nach dieser Hypothese ist es allerdings ohne jede weitere Erklärung direct aus den folgenden Schemata:



verständlich, wie es kommt, dass aus dem beständigen[1]) γ-Monoxim durch Wiederholung desselben Oximirungsvorganges das unbeständige sogenannte γ-Dioxim entstehen kann; allein die hier dem γ-Dioxim zugeschriebene Configuration folgert sich nicht so ohne Weiteres als selbstverständlich für das aus dem γ-Monoxim der obigen Formel entstehende Dioxim. Im Gegentheil, wenn man bedenkt, dass bei der ersten Einwirkung von Hydroxylamin auf die eine Carbonylgruppe des Benzils in der Kälte das α-Monoxim der obigen Configuration entsteht, dass also unter diesen

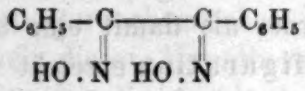
[1]) In dem Formelbild des γ-Monoximes ist es die nahe Beziehung, in welcher das einzige Hydroxylwasserstoffatom in Folge seiner inneren Lage zu dem Sauerstoffatom des Carbonylrestes steht, welche nach stereochemischen Begriffen diese Configuration als eine begünstigte erscheinen lässt, während in der Configuration, welche das γ-Dioxim darstellt, die nahe lokale Relation, in welcher sich zwei Wasserstoffe in Folge ihrer inneren Lage befinden, die Unbeständigkeit dieser Verbindung veranlassen.

Versuchsbedingungen das Hydroxylwasserstoffatom des Oxims die äussere Lage einnimmt, d. h. die nächste Stellung zum Phenyl wählt, obgleich sie die nichtbegünstigte ist — und des Weiteren hinzunimmt, dass das γ-Dioxim aus dem γ-Monoxim nur unter den gleichen Umständen, wie das α-Monoxim aus dem Benzil, vor allem nur bei niederer Temperatur erhalten werden kann; so sollte man — unter der Voraussetzung (die ja die Stereochemie macht), dass beide Vorgänge wirklich analog sind und beide in demselben Umtausch eines Ketonsauerstoffatomes gegen den Oximrest bestehen — erwarten, dass der zweite Oximrest bei seinem Eintritt in das γ-Monoxim für sein Wasserstoffatom um so mehr auch die äussere Lage, die nähere Stellung zum Phenyl wählen würde, als damit eine begünstigtere, eine beständigere Configuration erreicht wäre, als wie sie das oben dem γ-Dioxim beigelegte Schema nach allen stereochemischen Begriffen repräsentirt. — Man müsste also, um die oben gegebene Formel für das γ-Dioxim aufrecht zu erhalten, schon annehmen, in niederer Temperatur entständen immer die weniger beständigen Modificationen, einerlei, ob ihre Bildung eine Wahl der stereographischen Lagerung bald in dem einen, bald in dem entgegengesetzten Sinne voraussetzt.

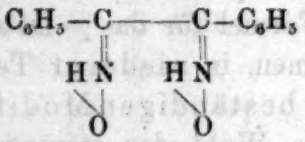
Natürlich kann sich in letzterer Beziehung der gleichen Schlussfolgerung auch die von Hantzsch der Stickstoffstereochemie gegebene Form nicht entziehen und sie befindet sich z. B., um für die Entstehung des sogenannten α-Dioxims aus dem ihm entsprechenden α-Monoxim die nöthige Erklärung zu finden, mit der Theorie V. Meyer's in genau der gleichen Lage: als Consequenz ihrer stereochemischen Prämissen die vollständige Inconsequenz im Verlauf desselben, in demselben Molekül sich zweimal nacheinander in sonst ganz gleichem Sinn abspielenden, Vorgangs constatiren zu müssen. Wie schon oben gezeigt, ergiebt sich aus der stereochemischen Theorie von Hantzsch für das sogenannte α-Benzilmonoxim die Configuration:

$$C_6H_5-C-C-C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

und man versteht nicht, warum bei der Oximirung des zweiten Carbonylrestes, die doch nach dieser Formulirung als ein der Einführung des ersten Oximrestes bei der Bildung des α-Monoxims durchaus analoger Process erscheinen soll, nicht auch die gleiche stereochemische Placirung des Hydroxyls der zweiten Oximgruppe, wie bei dem ersten Vorgang die des ersten Hydroxyls erfolgt ist, eintritt, zumal, wenn diese Voraussetzung zuträfe, der dann entstehenden Configuration nach stereochemischen Begriffen die grösste Beständigkeit zukommen würde. Man kann also den Vorgang, wie er wirklich statt hat, auf stereochemischer Grundlage, d. h. indem man dem sogenannten α-Benzildioxim nach Hantzsch die Formulirung:



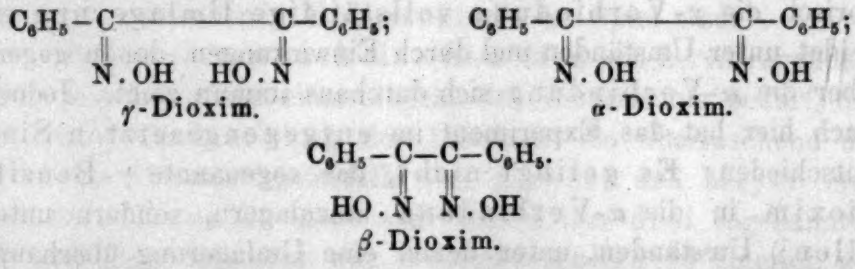
nach V. Meyer die Formulirung:



giebt, nur dann verstehen, wenn man annimmt, dass nun einmal bei diesen Oximirungen in niederer Temperatur das ausgesprochene Bestreben existirt und zur Geltung kommt, die unbeständigeren Formen vor den beständigeren entstehen zu lassen.

Man wird nicht gerade sagen können, dass in diesem Resultat, welches die Betrachtungen über die genetischen Beziehungen der Benzilmonoxime zu den sogenannten Dioximen ergeben müssen, eine besondere Empfehlung für die stereochemische Auffassung dieser Stickstoffverbindungen gewonnen wäre: Zu keinem günstigeren Ergebniss führen die Betrachtungen über die Beziehungen der drei sogenannten Dioxime zueinander. — Wie die Untersuchungen von V. Meyer und Auwers festgestellt haben, entsteht das beständigste, dritte Dioxim, das sogenannte β-Benzildioxim (Schmelzp. 207°) aus seinen beiden Isomeren durch Einwirkung höherer Temperatur. Freilich sind die specielleren Bedingungen, um die Umlagerung des Einen oder

des Andern zu bewirken, wesentlich verschiedene: Während nämlich das unbeständigste, zugleich das niedrigstschmelzende (165°), das sogenannte γ-Benzildioxim, so grosse Neigung zur Umlagerung hat, dass man es, wie schon erwähnt, eben nur unter Anwendung besonderer Vorsicht bei seiner Darstellung in reinem Zustand erhalten kann; und während es dem entsprechend durch genügend langes fortgesetztes Erhitzen schon auf Wasserbadtemperatur, sowohl im trocknen Zustand, wie in alkoholischer Lösung, vollständig in die β-Modification umgewandelt wird; ist für die Umlagerung des sogenannten α-Benzildioxims, welches den höchsten Schmelzp., 237°—238°, hat, und dabei die mittlere Beständigkeit der drei Isomeren repräsentirt, eine weit höhere Temperatur — in alkoholischer Lösung Erhitzen auf 170° im geschlossenen Rohr, in wässriger Lösung auf 200° — oder Einwirkung energisch wirkender Agentien, wie Acetylchlorid — nöthig. — Nach der stereochemischen Auffassung bilden diese drei isomeren Dioxime eine Reihe von drei, in gleichem Sinn von γ- über α- nach β- sich gradatim ändernden Configurationen:



Es lässt sich nicht verkennen, dass diese stereochemischen Formelbilder in der Reihenfolge, in der sie die Aenderungen in der gegenseitigen Stellung der Hydroxylgruppen von der nächsten zu der entferntesten Beziehung darstellen, die Beständigkeitsscala, wie sie für die drei sogenannten Benzildioxime thatsächlich festgestellt ist, in einer ausserordentlich bestechenden Weise zum Ausdruck bringen: Allein damit dürfte denn auch Alles das, was sich in ähnlicher Hinsicht überhaupt zu Gunsten dieser Anschauung vorbringen lässt, erschöpft sein. Andere Erwartungen, die sich als natürliche Consequenzen an die Annahme, dass die drei sogenannten Dioxime wirklich die gleiche

chemische Bindung, die gleiche Structur hätten und nur durch die verschiedenen geometrischen Beziehungen einzelner ihrer Bestandtheile unterschieden seien, knüpfen, finden in den Thatsachen durchaus keine Bestätigung. Vor Allem die am nächsten liegende Erwartung, dass sich in den Schmelzpunkten der drei Isomeren eine den stereographischen Unterschieden entsprechende Regelmässigkeit, ähnlich wie für die Beständigkeitsbeziehungen, herausstellen sollte, trifft nicht im entferntesten zu. Vielmehr ist das mittlere Glied, die sogenannte α-Verbindung, das am höchsten schmelzende mit dem Schmelzp. 237°—238°, während β-, wie γ-Verbindung beide niedrigere Schmelzpunkte, mit 207°, resp. 165°, haben. — Ebenso sollte man, wenn man die oben gegebenen drei sterischen Formelbilder nebeneinander betrachtet, als selbstverständlich voraussetzen, dass bei der Ueberführung der Isomeren in einander die γ-Verbindung zuerst in die α-Isomere und diese dann erst weiter unter dem gesteigerten Einfluss des Umlagerungsagens in die beständigste Configuration, in die sogenannte β-Modification übergehen würde; und dieses um so mehr, als notorisch die γ-Verbindung vollständige Umlagerung erleidet unter Umständen und durch Einwirkungen, denen gegenüber die α-Verbindung sich durchaus immun zeigt. Jedoch auch hier hat das Experiment im entgegengesetzten Sinn entschieden: Es gelingt nicht, das sogenannte γ-Benzildioxim in die α-Verbindung umzulagern, sondern unter allen[1]) Umständen, unter denen eine Umlagerung überhaupt erfolgt, findet dieselbe mit Umgehung der α-Isomeren und direct in die β-Isomere statt.

[1]) Allerdings haben Auwers und V. Meyer (Ber. 22, 713) angegeben, einmal aus γ-Dioxim neben β-Dioxim auch eine geringe Menge α-Dioxim erhalten zu haben, nämlich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des γ-Dioxims im geschlossenen Rohr auf 100°. — Ich habe bei Wiederholung des Versuches mit reinem γ-Dioxim diese Bildung von α-Dioxim nicht constatiren können und vermuthe daher, dass Auwers und Meyer zu dem betreffenden Versuch ein nicht ganz reines γ-Dioxim, das eine geringe Menge der α-Verbindung enthielt, angewendet haben, und dass daher in diesem Fall der mit allen andern Beobachtungen im Widerspruch stehende Befund zu erklären ist.

Uebrigens auch die gleichfalls von Auwers und Meyer verschiedentlich constatirte und hervorgehobene Thatsache, dass umgekehrt die Rückverwandlung des β-Dioxims in die α- oder γ-Form auf keine Weise bewerkstelligt werden konnte und daher nicht möglich zu sein scheint, spricht nach meiner Meinung eher gegen, als für die Vorstellung, dass die drei sogenannten Dioxime ihrer chemischen Structur nach identisch und nur durch geometrische Unterschiede in der mechanischen Stellung einer Hydroxylgruppe oder eines Wasserstoffatomes verschieden sein sollen. Denn nachdem einmal feststeht, dass es Umstände giebt (niedere Temperatur), unter deren Einfluss das γ-Dioxim bei einer sonst die β-Verbindung liefernden Reaction glatt und allein aus dem γ-Monoxim entsteht, und dass es sich ähnlich mit der Entstehung des α-Dioximes verhält, da sollte man meinen, dass unter den geeigneten Umständen auch die Rückverwandlung aus der β- in die α-, resp. γ-Form erfolgen müsste, so lange es sich nur um solche, nur einen geometrischen Unterschied bedingende, mechanische Vorgänge handelt und nicht chemische, auf verschiedener Structur beruhende Unterschiede im Spiel sind.

Endlich ist nun noch eine Reaction von hervorragendem Interesse übrig, die einer eingehenden Betrachtung bedarf, das ist die Anhydrisirung der Dioxime. So überraschend die in dieser Hinsicht gleichfalls von Auwers und Meyer festgestellte Thatsache, dass sich aus allen drei sogenannten Benzildioximen nur ein einziges Anhydrid ableitet, auf den ersten Blick erscheinen mag, — für die Frage nach Structurgleichheit oder Structurverschiedenheit der Benzildioxime hat dieselbe als solche direct so gut wie gar keine Bedeutung; einmal weil es mit aller Sicherheit feststeht, dass aus dem sogenannten α-Benzildioxim als solchem bis jetzt überhaupt ein Anhydrid noch nicht erhalten werden konnte, sondern dass dasselbe, ehe es Wasser ausscheidet, vorher — beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr gegen 200° — in die β-Isomere sich verwandelt und also erst als solche zur Anhydrisung gelangt; dann aber auch, weil man bisher aus dem Benzildioximanhydrid das ihm zugehörige Hydrirungsprodukt noch nicht hat dar-

stellen können. — Was die specielleren Umstände, unter denen die Bildung des Dioximanhydrides erfolgt, anbetrifft, so bedarf das sogenannte β-Benzildioxim — und somit indirect auch das α-Dioxim — dazu des längeren Erhitzens auf höhere Temperatur, und zwar mit Wasser im geschlossenen Rohr 8—10 Stunden auf 210°—220°; während das γ-Benzildioxim beim Erhitzen mit Wasser im Rohr bereits bei 180° rasch und glatt in das Anhydrid verwandelt wird. Spricht sich also schon bei dieser Art der Anhydridbildung unverkennbar für das γ-Dioxim eine wesentlich grössere Neigung zur Abgabe von 1 Mol. Wasser aus, so tritt das in noch weit deutlicherer Weise bei einer andern Reaction in Erscheinung: Während nämlich die Säureester des β-, wie des α-Dioxims beim Behandeln mit Alkalien mit der grössten Leichtigkeit unter Bildung des Salzes der betreffenden Säure die Oxime regeneriren — schnell beim Kochen, langsamer bei mehrstündigem Stehen mit gewöhnlicher Natronlauge —, liefern die Säureester des γ-Benzildioxims unter der Einwirkung von wässriger Alkalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur direct das Benzildioximanhydrid, und ebenso ist für die Diacetylverbindung des γ-Benzildioximes nachgewiesen, dass sie sogar bei mehrstündiger Digestion ihrer alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade vollständigen Zerfall in Dioximanhydrid einerseits und Essigsäureäthylester andererseits erleidet.

Diese Erscheinung, dass es gerade das γ-Dioxim ist, welches sich durch diese grosse Neigung zur Anhydridbildung auszeichnet, findet in den oben aufgeführten, den drei sogenannten Dioximen zugeschriebenen stereochemischen Configurationen eine scheinbar höchst einfache und natürlich sich darstellende Erklärung: Allein es kann nicht ernstlich genug darauf hingewiesen werden, dass dieser Erklärung als wesentlichste Voraussetzung die Vorstellung zu Grunde liegt, dass der chemische Vorgang der Abscheidung eines Wassermoleküles aus zwei Hydroxylgruppen ausser von den chemischen Bindungsbeziehungen dieser Gruppen in gleichem, wenn nicht in noch höherem Grade auch noch von ihrer geometrisch-näheren, oder -entfernteren Lage abhängen soll. Ja, wenn man auf

Grund dieser stereochemischen Configurationen consequent auch das Verhalten der beiden anderen sogenannten Benzildioxime näher betrachtet, dann lässt das sogenannte α-Dioxim, soweit es sich um die Funktionen seiner Hydroxylgruppen für die Anhydridbildung handelt, die Structurgleichheit mit dem γ-Dioxim (welche die Stereochemie voraussetzt), geradezu völlig bedeutungslos erscheinen, macht dagegen die chemische Thätigkeit seiner Bestandtheile, wenigstens bei dieser Reaction, von ganz anderen Beziehungen, als von der Art, in der die chemische Energie der Elementaratome ihren gegenseitigen Ausgleich gefunden hat, abhängig. — Aber ganz abgesehen von diesen inneren Unwahrscheinlichkeiten, die überhaupt dem ganzen Begriff der Stereochemie in seinen gegenwärtigen Formen anhaften, vermögen die stereochemischen Configurationen nicht entfernt in gleicher Weise, wie für die leichte Anhydridbildung des γ-Dioxims, für das Verhalten der beiden anderen sogenannten Benzildioxime eine genügende Erklärung zu bieten. Wie schon oben einmal hervorgehoben wurde, bilden die drei Configurationen, welche die Stereochemie des Stickstoffs für γ-, α- und β-Dioxim ableitet, in dieser Reihenfolge eine Scala derart, dass sich bei durchaus unverändert bleibender chemischer Structur in der stereographischen Stellung der Hydroxylreste, resp. der Wasserstoffatome die gegenseitige Beziehung derselben gradatim aus der nächsten in eine mittlere und in eine entfernteste Lage ändert. Wenn es nun, wie die stereochemische Hypothese annimmt, wesentlich und allein von dieser lokalen, näheren oder weniger nahen, Beziehung der betreffenden Bestandtheile abhängen soll, ob der Ersatz der beiden Hydroxyle durch ein Sauerstoffatom leichter oder weniger leicht effektuirbar ist, so sollte man als unvermeidliche Consequenz dieser Vorstellung erwarten, es müsse das sogenannte α-Dioxim, als die der mittleren Lage entsprechende Verbindung, auch in seinem, sowie seiner Derivate Verhalten betreffs der Entstehung des Anhydrids eine mittlere Stellung zwischen der sogenannten γ- und der sogenannten β-Isomeren einnehmen.

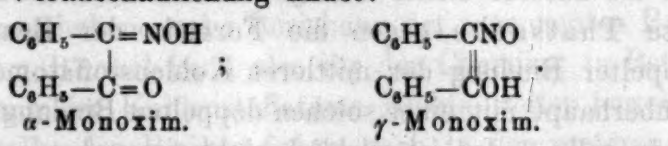
Nach den im Vorstehenden kurz skizzirten Thatsachen,

wie sie heute feststehen, ist das aber entschieden nicht der Fall, und also auch hier wieder ergiebt sich das Unzutreffende der stereochemischen Vorstellung als Grundlage zur Ableitung chemischer Unterschiede aus ihren eigenen Consequenzen.

Sind im Vorstehenden die wichtigsten Thatsachen, die bei Entscheidung der Frage nach der Natur der sogenannten Benziloxime: „Ob Structurgleichheit und also Stereoisomerie", oder „Structurisomerie", zur Grundlage dienen müssen, meines Erachtens im Allgemeinen so weit besprochen, wie es zu einem sicheren Verständniss und zur Bildung eines eigenen Urtheils erforderlich ist, — so wird es sich nun vor Allem gegenüber der Behauptung: „die stereochemische Hypothese sei zur Erklärung dieser Isomerien unentbehrlich", darum handeln, zu zeigen, dass diese Behauptung nicht berechtigt ist, sondern dass und wie man auch ohne Stereochemie auf Grund der bekannten, die Lehre von der chemischen Structur bildenden Prinzipien zu einer einfachen und durchaus verständlichen Auffassung und Erklärung dieser Isomerieerscheinungen in allen ihren Beziehungen gelangt.

Bekanntlich liefert die Nitrosirung des Phenols einerseits und die Umsetzung des Chinons mit 1 Mol. Hydroxylamin andererseits das nämliche Produkt; und nach unseren heutigen Kenntnissen ist überhaupt nicht mehr an der allgemeinen Richtigkeit des Satzes zu zweifeln, dass in der aromatischen Reihe isomere Verbindungen, die ihren Structurformeln nach als Nitrosophenole, Chinonmonoxime und Chinonimide zu unterscheiden wären, nicht als differente chemische Individuen auftreten, sondern nur in einer Form existiren, in welcher alle die den einzelnen Structuren entsprechenden Eigenschaften zugleich ihren Ausdruck finden. — Ist diese Erscheinung der sogenannten Tautomerie für aromatische Verbindungen nicht nur bei der Para-, sondern ebenso auch bei der Ortho-Beziehung der betreffenden Kohlenstoffatome constatirt, so scheint sie andererseits, — wenigstens soweit es sich um die Gruppen: NO—OH oder NOH—O, etc. handelt, — auf aromatische Kohlenstoffatome, d. h. auf solche, die

Glieder eines geschlossenen Ringes bilden, beschränkt zu sein. Sicherlich liegt thatsächlich bis heute kein Grund vor, für die bezeichneten Doppelreste: NO—OH oder NOH—O, wenn sie an zwei benachbarte fette Kohlenstoffatome angelagert sind, Tautomerie vorauszusetzen. — Im Gegentheil halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass gerade der Unterschied der beiden sogenannten Benzilmonoxime darin liegt, dass allein die sogenannte α-Verbindung als das wirkliche Monoxim des Benzils anzusprechen ist, während das sogenannte γ-Benzilmonoxim nichts anderes ist, als der isomere Nitrosoalkohol, das Nitrosohydroxystilben, wie diese Verschiedenheit in den folgenden Structurformeln ihre Veranschaulichung findet:



α-Monoxim. γ-Monoxim.

Ich habe in der That keine einzige Thatsache auffinden können, welche dieser Auffassung des sogenannten γ-Monoxims, mit dessen Studium ich mich sehr eingehend beschäftigt habe, als Nitroso-Alkohol auch nur die Wahrscheinlichkeit eines Widerspruchs entgegensetzte; vielmehr finden nach ihr alle Eigenschaften desselben ihre vollkommen einfache und natürliche Erklärung, zum Theil besser, als mit Hilfe der stereochemischen Hypothese. — Ob V. Meyer und Auwers die Nitroso-Alkohol-Formel überhaupt näher und im speciellen in Betracht gezogen haben, das ist aus ihren Veröffentlichungen nicht direct zu ersehen, doch glaube ich es wohl bezweifeln zu müssen, da sie schon in ihrer ersten ausführlichen Mittheilung[1]) bei Besprechung der sogenannten Benzildioxime und der für diese Verbindungen möglichen Structurformeln:

„von vorneherein alle Formeln, in denen eine doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome angenommen wird, als jeder Begründung entbehrend ausgeschlossen"

erklären. — Frägt man nach der Berechtigung dieser ganz ausserordentlich wichtigen Behauptung, so besteht das Einzige,

[1]) Ber. 21, 804.

was sich als Begründung derselben in der ganzen, von V. Meyer und K. Auwers, ebenso wie in der von Hantzsch und Werner, die sich dieser Schlussfolgerung ohne Weiteres angeschlossen zu haben scheinen, herrührenden umfangreichen Literatur auffinden lässt[1]), in:

„der Erwägung, dass diese Körper aus Benzil und Hydroxylamin entstehen und andererseits auch wieder in diese Bestandtheile gespalten werden."

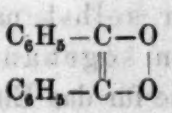
Diese Thatsache, dass die sämmtlichen sogenannten Benziloxime, ebensowohl, was ihre Bildung, wie auch was ihre Zersetzung anbetrifft, mit dem Benzil in der nächsten genetischen Zusammensetzung stehen, ist allerdings zweifellos und als absolut sicher nachgewiesen anzuerkennen; aber was diese Thatsache gegen die Formeln der Benziloxime mit doppelter Bindung der mittleren Kohlenstoffatome beweisen, ja überhaupt mit einer solchen doppelten Bindung nur zu thun haben soll — das ist wirklich nicht einzusehen. — Denn wenn man selbst die gewöhnlich für das Benzil angenommene Structurformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=O \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-C=O \end{array}$$

als sicher und wirklich bewiesen zugiebt, so beweist bei logischer Schlussfolgerung die Thatsache von der nahen genetischen Beziehung des Benzils zu den sogenannten Benziloximen nichts weiter, als dass für die Auffassung der letzteren in dem Bau des gesammten Kohlenstoffkernes die Voraussetzung von Aenderungen nur insoweit zulässig ist, als diese Aenderungen leicht und glatt aus der im Benzil angenommenen Anordnung der Kohlenstoffatome hervorgehen und umgekehrt wieder ebenso glatt und einfach in dieselbe zurückgehen können. Nun aber ist das Benzil nach der oben angegebenen Formel ebenso zweifellos ein Derivat des Dibenzyls, wie die hierhergehörigen Verbindungen, sobald für sie die doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome angenommen wird, als Derivate des Stilbens erscheinen: Und da andererseits, wie ich wohl voraussetzen darf, hinlänglich bekannt ist, mit welcher Leichtigkeit Dibenzylderivate in Stilbenderivate und umge-

[1]) Ber. 21, 803.

kehrt die letzteren wieder in die ersteren übergehen — so wird es keines weiteren Wortes mehr bedürfen, um zu beweisen, dass die Annahme doppelter Bindung der mittleren Kohlenstoffatome für gewisse sogenannte Benziloxime mit den directen genetischen Beziehungen dieser Verbindungen zu dem Benzil auch nicht im Geringsten im Widerspruch steht. Im Gegentheil für Jeden, dem diese Beziehungen von Stilben- und Dibenzyl-Derivaten nicht ganz entgangen sind, wird die Anschauung, dass die Isomerie der sogenannten Beziloxime, wenigstens zum Theil, gerade durch die doppelte oder einfache Bindung der mittleren Kohlenstoffatome bedingt sein möchte, höchst plausibel und natürlich erscheinen müssen. — Die von Auwers und Meyer hervorgehobene nahe Beziehung der sogenannten Benziloxime zum Benzil kann also für den Chemiker in Betreff der Verkettung der Kohlenstoffatome Nichts weiter beweisen, als dass dieselbe der Reihenfolge nach in den ersteren die gleiche sein muss, wie im Benzil: In Betreff der einfachen oder doppelten Bindung der mittleren Kohlenstoffatome beweist sie, auch wenn man die oben angeführte Structurformel des Benzils anerkennt, absolut Nichts. Aber wie wollen denn Auwers und Meyer beweisen, dass überhaupt für das Benzil selbst die doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome, wie sie die folgende Formel voraussetzt:



ausgeschlossen ist?!

Nicht anders als mit diesem Einwand in Betreff der doppelten Bindung der mittleren Kohlenstoffatome steht es mit einem zweiten Einwurf, der in einem andern von Auwers und Meyer wiederholt hervorgehobenen Satz gegen die Nitroso-Alkohol-Formel für das sogenannte γ-Benzilmonoxim direct enthalten und indirect ausgesprochen ist. — Die genannten Forscher haben nämlich den Schluss gezogen:

„Die beiden sogenannten Benzilmonoxime müssten deshalb echte Ketone sein, resp. die Gruppe CO sei in

ihnen unzweifelhaft deshalb nachgewiesen, weil sie sich, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, weiter mit Hydroxylamin verbinden."

Warum aber nicht auch eine Verbindung, welcher die Constitution eines Nitroso-Alkoholes zukommt, mit Hydroxylamin reagiren und sich mit demselben nach der folgenden Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-NO \\ \| \\ C_6H_5-C-OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ NH \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-C-NO \\ \| \\ C_6H_5-C-N\overset{OH}{H} \end{matrix} + H_2O,$$

umzusetzen im Stande sein soll, das ist wieder nicht einzusehen. Und da dieses sogenannte γ-Benzilmonoxim der erste Körper ist, in welchem die Gruppirung eines solchen Nitroso-Carbinoles angenommen wird, so gilt für seine Umsetzung mit Hydroxylamin entschieden das Gleiche, was V. Meyer selbst[1]) in seiner Berliner Rede in Beziehung auf das Verhalten des β-Benzaldoxims zu Phenylcyanat gegenüber Goldschmidt geltend gemacht hat. — Dazu kommt aber noch, dass die sich aus der Structur des Nitroso-Alkoholes folgernde Formel eines Nitroso-Hydroxylamides zu allen Eigenschaften des in der That aus dem sogenannten γ-Monoxim bei der weitern Reaction mit Hydroxylamin entstehenden Produktes, des sogenannten γ-Benzildioxims, in dem vollkommensten Einklang steht; wie auch andererseits von Auwers und V. Meyer selbst nachgewiesen ist, dass die Umsetzung der beiden sogenannten Benzilmonoxime mit Hydroxylamin, was die für das Eine oder für das Andere in Betracht kommenden Versuchsbedingungen anbetrifft, durchaus nicht eine ganz gleichartige ist, also durchaus nicht die Annahme eines gleichen, oder auch nur analogen Vorganges für beide Fälle voraussetzt.

Endlich ist von Auwers[2]) noch eine dritte Thatsache als Beweis für die Structurgleichheit der beiden sogenannten Benzilmonoxime, resp. als Beweis für das Vorhandensein derselben Oximidgruppe (= NOH) in bei-

[1]) Ber. 23, 597. — Separatausg. S. 55.

[2]) Auwers u. Dittrich, Ber. 22, 1999, 2011. — Auwers, Habilitationsschr. S. 79 ff.

den Isomeren, wiederholt hervorgehoben worden: Das ist der Umstand,

„dass sie Beide bei der Benzylirung Benzyläther liefern, welche mit Jodwasserstoffsäure behandelt mit gleicher Leichtigkeit Jodbenzyl abspalten, also Derivate des α-Benzylhydroxylamins sind."

Die letztere Behauptung, „diese Benzyläther charakterisirten sich durch diese Bildung von Jodbenzyl als α-Benzylhydroxylamin-Derivate," hat selbstverständlich nur insoweit und nur unter der Voraussetzung Berechtigung, als man diese Aether überhaupt als directe Hydroxylamin-Derivate ansieht. In der That und an und für sich beweist diese Entstehung von Jodbenzyl bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf diese Benzyläther Nichts weiter, als dass dieselben Sauerstoffäther sind, d. h. dass sie durch Eintritt des Benzylrestes für ein Wasserstoffatom in die Hydroxylgruppe und nicht etwa in den Imidrest entstanden aufzufassen sind. Die ganze Reaction liefert demnach in letzter Instanz nur den Beweis, dass in beiden sogenannten Benzilmonoximen je eine Hydroxylgruppe vorhanden sein muss; und man versteht, dass sie also mit der Nitroso-Alkohol-Formel für die sogenannte γ-Verbindung in vollstem Einklang steht, da sich ja aus dieser der Benzyläther von folgender Structur:

$$C_6H_5-C-NO$$
$$\|$$
$$C_6H_5-C-O.C_7H_7$$

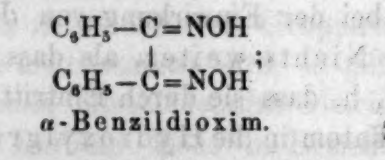
ableitet, der bei der Zersetzung durch Jodwasserstoff selbstverständlich auch Jodbenzyl entstehen lassen muss.

Mit den vorstehenden Erörterungen ist, wie ich glaube, wenigstens für die wichtigsten Thatsachen, aus denen man den Beweis dafür:

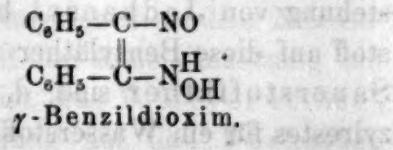
„dass das α- und γ-Monoxim des Benzils structuridentische, stereochemisch verschiedene Substanzen seien,"

hergeleitet zu haben glaubte, ihre wahre Beweisfähigkeit genügend klar gelegt, und es wäre zu zeigen, wie sich auf Grund der für die sogenannten Monoxime aufgestellten structurisomeren Formeln die Beziehungen der drei sogenannten Dioxime des Benzils gestalten.

Während, wie bereits oben erwähnt, für das sogenannte γ-Monoxim, unter der Voraussetzung seiner Structur als der des Nitroso-Alkohols des Stilbens, die weitere Einwirkung von Hydroxylamin in der Weise verlaufend interpretirt werden muss, dass unter Wasserabscheidung das Nitroso-Hydroxylamid des Stilbens entsteht, liefert das sogenannte α-Monoxim als wirkliches Oxim und Keton bei der gleichen Reaction das entsprechende Doppeloxim. Die Isomerie der beiden aus den beiden sogenannten Monoximen direct entstehenden Produkte der Einwirkung von einem Molekül Hydroxylamin stellt sich in den beiden folgenden Structurformeln dar:



α-Benzildioxim.

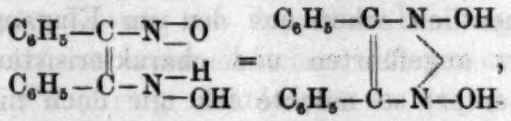


γ-Benzildioxim.

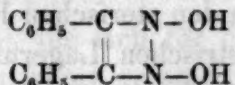
Dass von diesen beiden Formeln jedenfalls die letztere derjenigen Verbindung zukommen muss, welche durch besonders geringe Beständigkeit ausgezeichnet ist, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung. Und so sieht man, stimmen diese Folgerungen aus der Structurisomerie der sogenannten Monoxime auf das beste und in höchst einfacher Weise mit der Eingangs hervorgehobenen Thatsache überein, dass aus dem unbeständigen sogenannten α-Monoxim das beständigere α-Dioxim entsteht, während das sogenannte γ-Monoxim, obgleich die beständigere der beiden isomeren Verbindungen, zu dem hervorragend unbeständigen sogenannten γ-Dioxim führt. — Zugleich aber lässt die Auffassung des letzteren, nämlich des γ-Benzildioxims, als Nitroso-Hydroxylamid des Stilbens in gleich natürlicher Weise und ohne Weiteres erkennen, warum dasselbe bei seiner intramolekularen Umlagerung nicht in das α-Dioxim übergeht, sondern ein neues, drittes Isomeres, das sogenannte β-Benzildioxim bildet: eine Thatsache, für welche, wie oben gezeigt, die stereochemische Hypothese eine ungezwungene Erklärung zu bieten nicht im Stande ist!

Uebrigens auch die Structurformel für dieses dritte Isomere ergiebt sich aus diesen Betrachtungen, so zu sagen, von selbst: Dadurch, dass die unsymmetrische labile

Gruppirung, wie sie in der Structur des sogenannten γ-Dioxims das Nebeneinanderbestehen des Nitrosorestes und des Hydroxylamidrestes repräsentirt, in die symmetrische Gruppirung zu zwei Hydroximidresten übergeht, wie es das folgende Schema ausdrückt:



werden zwei Stickstoffvalenzen — von jedem Stickstoffatom eine — aus ihrer früheren Bindung frei und indem diese sich nun gegenseitig binden, entsteht die folgende Structurformel für das β-Benzildioxim:



β-Benzildioxim.

Es ist dieses eine Structurformel, die früher von Auwers und Meyer schon verschiedentlich erwähnt, weniger aber ernstlich in Betracht gezogen ist. Allerdings findet sich bei einer Gelegenheit[1]), wo noch eine andere Formel zugleich aufgeführt ist, von beiden Formeln die Angabe:

„Formeln, die wir freilich durch besondere Versuche widerlegt haben!“

Allein meines Wissens trifft das für diese Formel doch nicht zu; sondern, wie ich bereits oben ausführlicher gezeigt habe, Alles, was wirklich gegen diese Formel vorgebracht ist, das beschränkt sich auf den allgemeinen, zur Genüge charakterisirten Satz:

„dass überhaupt alle Formeln, in denen die doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome angenommen wird, von vorneherein als jeder Begründung entbehrend ausgeschlossen seien!“

Die Widerlegung unserer Formel durch besondere Versuche müsste demnach erst noch abgewartet werden!

Von den drei isomeren sogenannten Benzildioximen erscheinen nach dieser Auffassung also nur zwei, nämlich die α- und die β-Verbindung als wirkliche Dioxime, während

[1]) Ber 22, S. 538.

das dritte, das sogenannte γ-Isomere eine ganz andersartige Stickstoffverbindung repräsentirt. — Stimmt diese Unterscheidung der drei Verbindungen, als zwei verschiedenen chemischen Körperclassen angehörig, mit den Eigenschaften derselben vollkommen überein und geht das namentlich schon aus den im Eingang dieser Abhandlung kurz angeführten und charakterisirten Reactionen zur Genüge hervor; so möchte ich mir doch nicht versagen, speciell noch eine hierauf bezügliche Bemerkung von Auwers und Meyer[1]) anzuziehen, die direct zeigt, dass auch diese Forscher in der Sache eigentlich zu dem nämlichen Resultat gekommen sind, wenn sie auch zur Erklärung dieser chemischen Verschiedenheiten die in den sterischen Formeln zum Ausdruck kommenden, rein geometrischen Lagerungsdifferenzen für ausreichend halten. Sie sagen:

„Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass das neue γ-Dioxim in einem deutlich ausgesprochenen Gegensatz zu den früher bekannten α- und β-Verbindungen steht, welche letztere in ihren Eigenschaften keine derartigen durchgreifenden Unterschiede zeigen."

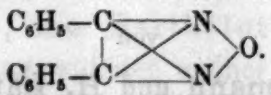
Unter diesem „ausgesprochenen Gegensatz", in welchem die sogenannte γ-Verbindung zu den beiden isomeren Dioximen steht, ist die, schon oben kurz besprochene, ausserordentlich verschiedene Neigung zur Anhydridbildung zu verstehen. Und es wird wohl kaum einer besonderen Erläuterung weiter bedürfen, um zu zeigen, wie auch das Verhalten, welches in Betreff dieser wichtigen chemischen Reaction die drei Isomeren zeigen, in den von mir für sie abgeleiteten structurverschiedenen Formeln einen durchaus entsprechenden und naturgemässen Ausdruck findet. — Was die Säureäther der sogenannten γ-Verbindung anbetrifft, so kommt dem Diacetyl-Derivat z. B. die folgende Structurformel zu:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-N=O \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_6H_5-C-N\begin{array}{l}-O.CO.CH_3 \\ -CO.CH_3\end{array}; \end{array}$$

und man versteht nach dieser Structurformel sofort, warum aus der ihr entsprechenden Verbindung unter dem Einfluss

[1]) Ber. 22, S. 709.

von Alkalien sowohl, wie von kochendem Alkohol so leicht Anhydrisirung unter Abspaltung von zunächst Essigsäureanhydrid erfolgt, während nun, indem das Sauerstoffatom des Nitrosorestes den Fünferring schliesst, die disponibel werdenden Stickstoffvalenzen sich nicht gegenseitig binden, sondern — unter Lösung der doppelten Bindung der mittleren Kohlenstoffatome zu einer einfachen — eine centrale Bindung in dem Fünferring veranlassen, so wie es das folgende Schema veranschaulicht:



Diphenyl-Furazan.

Mit dieser Formel, die sich für das Benzildioxim-Anhydrid ableitet, ist es sofort verständlich, warum diese Verbindung, das sogenannte Diphenylfurazan, sich durch so grosse Beständigkeit auszeichnet und bis jetzt nicht wieder durch Wasseraufnahme in einen Körper von der Zusammensetzung des Benzildioxims zurückverwandelt werden konnte.

Ich glaube, nach den vorstehenden Erörterungen keine Veranlassung mehr zu haben, diese Betrachtungen im Einzelnen noch auf alle die interessanten Reactionen auszudehnen, welche bis heute über die sogenannten Benziloxime festgestellt sind. Die wichtigsten Thatsachen, die für die hier behandelte Frage in erster Linie in Betracht kommen, sind jedenfalls ausreichend erörtert und klar gelegt worden; und ich schätze, auch der enthusiastischste Verehrer stereochemischer Vorstellungen wird mir nicht bestreiten können, dass ich die dieser Abhandlung gestellte Aufgabe gelöst und gezeigt habe:

dass und wie alle Isomerieerscheinungen, welche für die Produkte der Umsetzung von Benzil und Hydroxylamin bekannt sind, ohne Hilfe irgend einer stereochemischen Hypothese, als ausschliesslich auf Structurisomerie beruhend, ihre einfache, ungezwungene und durchaus sachgemässe Erklärung finden!

Freiburg i. B., Anfang August 1891.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Fünfundzwanzigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Nahrungsbestandtheile und deren Derivate;

von

F. Stohmann und H. Langbein.

Seit dem Jahre 1877 habe ich mich bemüht eine Methode zu ermitteln, durch deren Anwendung die Messung des in den Nahrungsmitteln und deren Zerfallsprodukten enthaltenen Kraftvorrathes, ausgedrückt in dessen Wärmeäquivalent, ermöglicht werden sollte, um, auf Grund der danach zu ermittelnden Werthe, den Kraftumsatz des Körpers auf gleiche Weise verfolgen zu können, wie dieses für den Stoffumsatz durch die seit etwa 35 Jahren gemachten Studien geschehen ist.

Ich wählte zu diesem Behufe die von Lewis Thompson erdachte, von Frankland für gleichen Zweck bereits früher verwandte Kaliumchlorat-Methode, welche wesentlich vervollkommnet und von den groben Fehlern, mit denen Frankland arbeitete, befreit wurde. Die hiernach ermittelten Werthe zahlreicher Bestandtheile von Nahrungsmitteln sind in den Jahren 1884 und 1885 veröffentlicht worden.[1]) Meine Methode hat mancherlei Anfechtungen erfahren, von Berufenen wie von Unberufenen, die absprechendsten Urtheile sind über dieselbe gefällt worden, ohne dass irgend einer der Kritiker sich die Mühe gegeben hätte, sie einer ernstlichen Prüfung zu unterziehen. Um so viel mehr habe ich es für meine Pflicht erachtet, die nach diesem Verfahren gewonnenen Werthe weiter zu controlliren, und es sind daher unsere sämmtlichen früheren Bestimmungen jetzt, wo wir in der Berthelot'schen Bombe über einen Apparat von höchster Vollkommenheit verfügen, wiederholt und durch neue Beobachtungen erweitert worden.

[1]) Landw. Jahrb. 1884, S. 513. Dies. Journ. [2] 31, 273.

Ein Theil der hierher gehörenden Untersuchungen, soweit sie die Wärmewerthe der Thierfette betreffen, ist bereits veröffentlicht worden.[1]) Hierdurch ist die Richtigkeit unserer früheren Angabe, nach welcher die Gewebsfette der verschiedensten Thierarten gleichen Wärmewerth besitzen, vollauf bestätigt worden. Gegenüber der Kaliumchlorat-Methode ergeben unsere jetzigen Bestimmungen einen um 1,4% höheren Werth.

Nachdem diese nahe Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Werthe dargethan war, musste es befremdlich erscheinen, dass Berthelot[2]), in einer später erschienenen Abhandlung, auf der meiner Methode bei jeder Gelegenheit gemachten Opposition beharrte und dieselbe von Neuem als ganz unbrauchbar hinstellte. Es ist dies um so auffälliger, als manche der von ihm selbst gewonnenen Resultate von denen anderer Forscher in viel höherem Maasse abweichen, als unsere von ihm gänzlich verworfenen Zahlen. In dieser Beziehung sei nur hingewiesen auf die zum Theil sehr erheblichen Differenzen, welche sich zwischen den Bestimmungen des Wärmewerthes der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, von denen die einen von Berthelot, die anderen von Jul. Thomsen ausgeführt worden sind, finden. Obgleich bei den hier in Betracht kommenden Bestimmungen den Thomsen'schen Arbeiten ein Fehler nicht direct nachgewiesen werden kann, da dabei der geheizte Universalbrenner nicht zur Verwendung kam, so ist doch weder von der einen noch von der anderen Seite der Versuch gemacht worden, die Ursache der in manchen Fällen so erheblichen Abweichungen aufzuklären, so erwünscht dieses im Interesse der Wissenschaft sein würde. Solange solche Differenzen aber bestehen, sollte man nicht auf so absprechende Weise über die Leistungen Anderer urtheilen, wie dieses von Berthelot geschieht.

Die neuen Bestimmungen, über welche in vorliegender Abhandlung berichtet werden soll, haben ähnliche Beziehungen zwischen den nach der Kaliumchlorat-Methode und den nach der Berthelot'schen Methode ausgeführten Bestimmungen ergeben, wie bei der Untersuchung der Fette. Die Abwei-

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 361.

[2]) Ann. Chim. [6] 22, 5.

chungen der Resultate liegen immer in gleicher Richtung und haben nahezu gleiche Grösse. Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass die von uns nachgewiesenen Fehler nicht in dem Principe der Methode ihren Grund haben, sondern auf einer nicht ganz richtigen Ermittelung der bei den sämmtlichen Berechnungen angewandten Constante, einer Ermittelung, die zu der Zeit der Ausarbeitung der Methode ausserordentlich schwierig war, beruhen. Die Schwierigkeiten lagen darin, dass es zu damaliger Zeit nicht einen geeigneten Körper gab, aus dessen bekanntem Wärmewerthe die Constante hätte abgeleitet werden können. Zur Ermittelung derselben waren wir auf die Differenz-Methode angewiesen, bei deren Anwendung sich alle Beobachtungsfehler in der zu ermittelnden Constanten concentriren.

Diese Vermuthung ist von mir seit langer Zeit gehegt worden und ich freue mich, die Richtigkeit derselben von anderer Seite bestätigt zu sehen. In dem dritten Jahresberichte von Starr's landwirthschaftlicher Versuchsstation[1]) findet sich eine Abhandlung H. B. Gibson, Investigations with the Calorimeter, welche eine Reihe von nach meiner Methode ausgeführten Bestimmungen umfasst. Gibson bediente sich zur Ermittelung der Constanten ebenfalls noch der Differenz-Methode, kam dabei aber zu einer um etwas niedrigeren Zahl als derjenigen, welche wir früher angewandt hatten, und in Folge dessen kommen seine Bestimmungen dem nach Berthelot's Verfahren ermittelten Werthe noch näher als die unsrigen.

So bereitwillig die Vortrefflichkeit der Berthelot'schen Methode zugestanden wird, so ist doch die wiederholt ausgesprochene Verurtheilung der anderen Methode, deren kleine Mängel durch fortgesetzte Bemühungen auszugleichen sein werden, zurückzuweisen, um so mehr, da Wenige in der Lage sind, sich in Besitz der kostbaren Bombe zu setzen, während das von mir modificirte Calorimeter weit leichter zugängig ist und für sehr viele Zwecke genügend genaue Resultate giebt. Jedenfalls glaube ich mich aber berechtigt, die Priorität für

[1]) Starrs school Agricultural Experiment Station. Third Annual Report (Middletown, Connecticut 1891) S. 182.

die Ermittelung der physiologisch so wichtigen Werthe der Bestandtheile der Nahrungsmittel und deren Derivate für mich in Anspruch zu nehmen. Ich befinde mich in Bezug auf die Resultate der früheren Untersuchungen genau in derselben Lage, wie frühere Forscher, z. B. Favre und Silbermann gegenüber unseren jetzigen Resultaten. Wissen wir auch, dass die Messungen Jener nicht die Genauigkeit besitzen, welche wir gegenwärtig erreichen, so wird doch Niemand das Verdienstliche der Arbeiten unserer Vorgänger in Abrede stellen. So peinlich es ist, derartige Reclamationen zu erheben, so sehe ich mich doch dazu genöthigt, damit ein Stillschweigen nicht als ein Aufgeben meines Rechtes gedeutet werde.

I. Eiweissstoffe.

Wir hatten bereits eine grössere Anzahl von Bestimmungen zur Controllirung der von uns früher ermittelten Werthe ausgeführt, als die Abhandlungen von Berthelot und André[1]) „Ueber die Bildungs- und Verbrennungswärme verschiedener Derivate der Eiweissstoffe“ und „Verbrennungswärme der wichtigsten stickstoffhaltigen Verbindungen der lebenden Wesen und deren Rolle bei der Produktion der thierischen Wärme“ erschienen. Wenn wir unsere Arbeiten fortgesetzt haben, obgleich die Messungen von Berthelot und André vielleicht genügend gewesen wären, so geschah es einerseits, weil die Sicherheit der Werthe nur gewinnen kann, wenn sie mehrfach bestätigt werden, was wohl nirgends mehr zutrifft wie gerade bei den Eiweissstoffen, andererseits aber auch, weil verschiedene Zahlen des analytischen Theiles dieser Untersuchung so weit von unseren und von anderen Forschern gefundenen Resultaten abweichen, dass eine Wiederholung auch dieses Theiles der Arbeit erforderlich erschien. Dies gilt insbesondere von den Bestimmungen des Stickstoffgehaltes einer Reihe der von Jenen untersuchten Verbindungen. Besonders auffällig trat dieses beim ersten Blick bei der Elementaranalyse des Fleisches hervor, bei welchem ein Stickstoffgehalt von 18,19 % gefunden war, während alle früher ausgeführten Analysen diesen Gehalt

[1]) Ann. Chim. [6] 22, 1 u. 25.

um etwa 2% geringer angeben. Ob diese Verschiedenheit auf einem Wassergehalt, wie Berthelot und André in der Einleitung anführen, beruht, musste uns zweifelhaft werden, da wir keine Gewichtsdifferenz fanden, als wir eine Probe von bei 100° getrocknetem Fleische dauernd auf 115°, derselben Temperatur, welche Berthelot und André beim Trocknen anwandten, erwärmten.

Die meisten der untersuchten Präparate sind auf unser Ersuchen von Hrn. Dr. Grübler für uns dargestellt. Der rühmlichst bekannte Name dieses Herrn bürgt für die auf diese Arbeit, für welche wir zu grossem Danke verpflichtet sind, verwandte Sorgfalt. Wir haben uns darauf beschränkt, sämmtliche Präparate noch einer nachträglichen Entfettung zu unterziehen. Zu diesem Behufe wurden die Präparate wenigstens 24 Stunden lang in einem grossen Soxhlet'schen Extractions-Apparate mit Aether behandelt. Der Apparat functionirte so, dass durchschnittlich etwa 50 Ccm. Aether alle zwei Minuten durch das zu erschöpfende Material flossen. Bei den dichteren Körpern fasste der Apparat etwa 20 Grm. Substanz und diese wurden daher bei der angegebenen Dauer der Extractionszeit mit etwa 36 Liter heissem Aether zusammengebracht, wodurch die vollständige Erschöpfung an Fett gesichert ist.

Bei den Elementaranalysen wurde die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs durch Verbrennung der mit geschmolzenem chromsaurem Blei gemischten Substanz auf gewöhnliche Weise vorgenommen.

Die Stickstoffbestimmungen geschahen nach der Kjeldahl'schen Methode, bei welcher die Substanz mit der Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, unter Zusatz von 0,5 Grm. Quecksilber, bis zum vollständigen Farbloswerden der anfangs sich stark schwärzenden Flüssigkeit erhitzt wurde. Das gebildete Ammoniak wurde nach Zusatz von Natron und einer zur Abscheidung des Quecksilbers genügenden Menge von Schwefelnatrium abdestillirt und in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Der Ueberschuss an Schwefelsäure wurde durch Titriren, theils mit Natronhydrat, unter Verwendung von Cochenilletinctur als Indicator, theils

mit kohlensaurem Natrium, wobei Aethylorange als Indicator diente, bestimmt. Die angewandten Flüssigkeiten hatten folgende Titer:

H_2SO_4	. . . 1 Ccm.	= 0,01708 Grm.	H_2SO_4	= 0,00488 Grm.	N.
NaOH	. . . 1 „	= 0,007619 „	NaOH	= 0,00267 „	N.
Na_2CO_3	. . . 1 „	= 0,003706 „	Na_2CO_3	= 0,000978 „	N.

Der Titer der Schwefelsäure wurde auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt, der der beiden alkalischen Flüssigkeiten durch Titriren gegen gewogene Mengen von vierfach oxalsaurem Kalium und durch Titriren gegen die analysirte Schwefelsäure. Die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Zahlen ergab die Richtigkeit des Werthes der drei Flüssigkeiten. Als weitere Controlle diente die Stickstoffbestimmung einer Reihe von Substanzen von bekannter Zusammensetzung, wie Harnstoff, Harnsäure u. s. w., bei denen der gefundene Werth mit dem berechneten zusammenfällt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes diente die nach der Verbrennung in der Bombe zurückbleibende Flüssigkeit. Die Verbrennung der organischen Substanz erfolgt in der Bombe bei Gegenwart von Wasser glatt auf zu Kohlensäure, Wasser, Stickstoff und Schwefelsäure, ohne dass eine Spur von schwefliger Säure gebildet wird. Die Zuverlässigkeit der von Berthelot angegebenen Methode ist von uns früher bei der Analyse der Thiophensäure[1]) erwiesen worden. Da aber bei der Verbrennung aller organischen Substanzen eine gewisse Menge von Salpetersäure aus dem Stickstoff der in der Bombe eingeschlossenen Luft gebildet wird, so lässt sich die Menge der Schwefelsäure nicht unmittelbar durch Titriren der sauren Flüssigkeit ermitteln. Um beide Säuren neben einander zu bestimmen, wurde zunächst der Gesammtsäuregehalt der Flüssigkeit durch Titriren mit kohlensaurem Natrium festgestellt und darauf die Schwefelsäure als Baryumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt. Die Differenz des Gesammtsäuregehaltes und der direct bestimmten Menge der Schwefelsäure ergiebt die Menge der bei der Verbrennung gebildeten Salpetersäure. Bemerkenswerth ist, dass die Menge der entstehenden Salpetersäure bei

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 9.

der Verbrennung der stickstoffreichsten Verbindungen nicht grösser ist, als bei der Verbrennung stickstofffreier Körper, wie durch einen Vergleich der unten folgenden Correctionswerthe mit früher gefundenen erwiesen wird.

Bestimmungen des Phosphorgehaltes, welche von Berthelot und André mehrfach ausgeführt worden sind, haben wir nicht vorgenommen, weil unsere Präparate, die sämmtlich mit Alkohol und Aether behandelt waren, keine Lecithine und ähnliche Körper enthalten konnten.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes bedienten wir uns einer im Drechsler'schen Laboratorium ausgebildeten Methode. Die zu verbrennende Substanz wurde in einem kurzen, beiderseitig offenen Stückchen von böhmischem Rohre, welches aussen mit Platindraht umwickelt war, gewogen, worauf das Rohr in die Mitte eines weiten Verbrennungsrohres geschoben wurde. Durch die Umwicklung mit Platindraht wurde jedem Zusammenschmelzen der beiden Röhren vorgebeugt. Das eine Ende des Verbrennungsrohres wurde mit einem mit Luft gefüllten Gasbehälter verbunden und ein langsamer Luftstrom durch das Rohr geleitet. Wird der dem Gasbehälter zugekehrte Theil des Verbrennungsrohres stark erhitzt, so verbrennt die organische Substanz in dem heissen Luftstrome leicht unter Hinterlassung von weisser Asche, fast ohne directe Erhitzung.

Bei der stark hygroskopischen Beschaffenheit der meisten der hier in Betracht kommenden Substanzen ist eine genaue Wägung derselben im wasserfreien Zustande nicht möglich. Wir verwandten daher die Substanz, sowohl zur Analyse, wie bei Bestimmung des Wärmewerthes, stets im lufttrocknem Zustande, ermittelten den Feuchtigkeitsgehalt derselben durch Trocknen einer besonderen Probe bei 100° und berechneten nach dem Resultate dieser Bestimmung die Menge der angewandten wasserfreien Substanz.

Die Bestimmungen des Wärmewerthes geschahen auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen in auf 24 Atmosphären verdichtetem Sauerstoff. Um entstandenes Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure überzuführen und um die völlige Oxydation der schwefligen Säure zu sichern, wurden bei jeder Verbrennung der schwefelhaltigen Stoffe 10 Ccm. Wasser auf

den Boden der Bombe gebracht. Durch das eingeführte Wasser erhöht sich der Wasserwerth des Apparates auf 2510 Grm. Streng genommen hätte auch das Wasser, welches als Feuchtigkeit unserer im lufttrocknen Zustande angewandten Substanz anhaftete, in Rechnung gezogen werden müssen. Da die Menge desselben aber kaum 0,1 Grm. betrug, so haben wir uns diese Rechnung erspart, da das Resultat dadurch nur um einen Bruchtheil einer kleinen Calorie beeinflusst werden konnte.

Unsere Endzahl ϑ_n hat hier, wie immer, die Correction erfahren, welche durch den Einfluss der umgebenden Luft gegeben ist. Die Grösse der Correction, ermittelt nach dem Regnault-Pfaundler'schen Verfahren, ist so gering, dass es nicht nöthig erscheint, den ganzen Ballast der Zahlen wieder zu geben. Bei der weiteren Correction, für Eisen und Salpetersäure, ist die für Eisen eine constante Grösse, sie beträgt stets 9,1 cal.

In einzelnen Fällen wurde, zur Sicherung der Entzündung, ein Naphtalinkrystall von wenigen Milligramm Gewicht auf die Pastille der zu verbrennenden Substanz gelegt und dessen Wärmewerth in Rechnung gestellt. Da wo dieses geschah, ist die Menge des angewandten Naphtalins mit N bezeichnet und die dafür in Abzug gebrachte Wärmemenge in der Correctionscolumne der folgenden Tabellen angeführt.

Als unmittelbares Ergebniss der Verbrennung messen wir den Wärmewerth, wie er sich bei der Verbrennung der Substanz zu den Endprodukten: Kohlensäure (Gas), Wasser (flüssig), Stickstoff (Gas), Schwefelsäure (verdünnt) ergiebt und also sowohl die Verdünnungswärme wie die Bildungswärme der Schwefelsäure einschliesst. Letzteren beiden Wärmetönungen ist Rechnung getragen. Es wurde zu diesem Behufe die dem mittleren Schwefelgehalte jeder einzelnen Substanz entsprechende Menge von Schwefelsäure berechnet und darnach, nach dem früher[1]) angegebenen Verfahren, der diesen Wärmetönungen entsprechende Werth ermittelt und von dem durchschnittlichen Wärmewerth von 1 Grm. Substanz in Abzug gebracht.

Da aber beim Stoffwechsel der Thiere weder eine Verbrennung zu reiner Schwefelsäure noch zu schwefliger Säure

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 10.

erfolgt, sondern der Schwefel zum grösseren Theil in Form von schwefelsauren Salzen, zum kleineren in Form von gepaarten Schwefelsäuren der Phenolreihe zur Ausscheidung gelangt, so wird man sich der Wahrheit am meisten nähern, wenn man bei der Verwerthung der Zahlen für physiologische Zwecke die unmittelbar sich ergebenden Werthe, ohne Rücksichtnahme auf die erwähnten Wärmetönungen, verwendet. Aus diesem Grunde sind auch nur diese in die folgende Uebersichtstabelle aufgenommen worden.

Unsere Werthe sind sämmtlich gemessen bei constantem Volum und würden daher auf constanten Druck zurückzuführen sein. Berthelot und André haben diese Reductionen vorgenommen. Da die Grösse dieses Werthes 2 bis 4 cal. auf ein Gramm Substanz hier nicht übersteigt und daher verschwindend klein ist, so haben wir auf die Ausführung dieser Rechnung verzichtet.

Die Verbrennungen verlaufen stets leicht und glatt, so dass keine Bestimmung wegen etwa vorgekommener Unregelmässigkeit zu verwerfen ist. Die Uebereinstimmung der Resultate lässt nichts zu wünschen übrig, wie sich bei der Vergleichung der Verhältnisszahlen, welche die Abweichungen vom Mittel ausdrücken, ergiebt. Diese Zahlen zeigen bei unseren Messungen durchgehends geringere Abweichungen als bei den von Berthelot und André ausgeführten Bestimmungen. Unsere Beobachtungen sind daher mindestens von gleicher Güte wie die jener Forscher. Wenn wir trotzdem bei diesem und jenem Präparate nicht ganz übereinstimmende Zahlen erhielten, so beruht dies nicht auf mangelhaften Beobachtungen, sondern auf einer verschiedenen Zusammensetzung des angewandten Materials. Um dieses zu übersehen, genügt ein Blick auf die folgenden Uebersichtstabellen, in welchen die Elementarzusammensetzung und die Verbrennungswärme der untersuchten Stoffe zusammengestellt sind.

In folgender Tabelle I (S. 345) geben wir die Resultate unserer Beobachtungen und zwar nach der Höhe des gefundenen Wärmewerthes geordnet.

Alle Zahlen beziehen sich auf aschefreien Zustand der Substanz.

Tabelle I.

Beobachtungen von Stohmann und Langbein.

Substanz	Wärmewerth pro Grm. cal.	Elementarzusammensetzung						Atomverhältniss
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff	Chlor	
Elastin	5961,3	55,03	7,20	16,91	0,18	20,68	—	$C_{720}H_{1129}N_{190}SO_{202}$
Pflanzenfibrin	5941,6	54,39	6,92	15,39	1,02	22,28	—	$C_{720}H_{1100}N_{175}S_3O_{221}$
Serumalbumin	5917,8	53,93	7,65	15,15	1,18	22,09	—	$C_{720}H_{1227}N_{173}S_6O_{221}$
Syntonin	5907,8	53,64	7,44	15,76	1,09	22,07	—	$C_{720}H_{1198}N_{184}S_5O_{222}$
Hämoglobin	5885,1	54,73	6,06	16,50	0,46	22,25	—	$C_{720}H_{957}N_{186}S_2O_{219}$
Milchcaseïn, Präp. I	5867,0	54,02	7,33	15,52	0,75	22,38	—	$C_{720}H_{1173}N_{178}S_4O_{224}$
„ „ II	5849,6	54,14	6,85	15,61	0,78	22,62	—	$C_{720}H_{1093}N_{179}S_4O_{225}$
Eidotter	5840,9	53,50	7,31	15,26	1,11	22,82	—	$C_{720}H_{1180}N_{176}S_6O_{231}$
Legumin	5793,1	53,22	7,17	15,18	0,46	23,97	—	$C_{720}H_{1165}N_{175}S_2O_{244}$
Vitellin	5745,1	50,27	7,90	16,04	1,09	24,70	—	$C_{720}H_{1357}N_{198}S_6O_{264}$
Eieralbumin	5735,2	52,95	7,50	15,19	1,51	22,85	—	$C_{720}H_{1224}N_{178}S_6O_{233}$
Fleischfaser, Präp. V	5720,5	52,11	7,10	16,44	1,03	23,32	—	$C_{720}H_{1178}N_{194}S_7O_{242}$
Krystallisirtes Eiweiss	5672,0	51,48	6,76	18,14	0,96	22,66	—	$C_{720}H_{1134}N_{218}S_5O_{248}$
Fleisch, Präp. III	5662,6	—	—	16,38	1,09	—	—	
„ „ I	5640,9	52,02	7,30	16,36	1,01	23,31	—	$C_{720}H_{1214}N_{195}S_5O_{243}$
Blutfibrin	5637,1	52,93	7,16	16,72	1,13	22,06	—	$C_{720}H_{1169}N_{194}S_6O_{225}$
Harnack's Eiweiss	5553,0	50,69	6,68	14,51	1,89	23,67	2,56	$C_{730}H_{1140}N_{177}S_{10}Cl_{11}O_{252}$
Wollfaser	5510,2	50,20	6,72	16,54	3,70	22,84	—	$C_{720}H_{1157}N_{203}S_{20}O_{246}$
Conglutin	5479,0	50,78	6,74	17,51	0,79	24,18	—	$C_{720}H_{1147}N_{213}S_4O_{257}$
Hautfibroin	5355,1	49,92	5,75	18,01	0,30	26,02	—	$C_{720}H_{995}N_{223}S_2O_{282}$
Pepton	5298,8	50,10	6,45	16,42	1,24	25,79	—	$C_{720}H_{1111}N_{201}S_7O_{277}$
Chondrin	5130,6	49,14	6,67	15,37	1,26	27,56	—	$C_{720}H_{1171}N_{193}S_7O_{302}$
Osseïn	5039,9	48,63	6,64	16,34	0,95	27,44	—	$C_{720}H_{1192}N_{210}S_8O_{309}$
Fibroin	4979,6	48,63	6,08	18,97	—	26,32	—	$C_{720}H_{1091}N_{244}O_{294}$
Chitin	4650,3	45,15	6,40	6,86	—	41,59	—	$C_{720}H_{1225}N_{93}O_{728}$

Aus den Elementaranalysen ist das Atomverhältniss der Elemente abgeleitet und bei sämmtlichen Stoffen auf einen gleichen Kohlenstoffgehalt von 720 Atomen bezogen. Diese Zahl wurde gewählt, um einen Vergleich mit der von Lieberkühn aufgestellten Eiweissformel, welche mit 72 Atomen Kohlenstoff im Molekül rechnet, zu haben. Wir mussten aber letztere Zahl mindestens um das zehnfache vergrössern, um dem Schwefelgehalte der schwefelarmen Stoffe Rechnung tragen zu können. Die Tabelle II umfasst die von Berthelot und André ermittelten Werthe.

Tabelle II.

Beobachtungen von Berthelot und André.

Substanz	Wärmewerth proGrm. cal.	Elementarzusammensetzung					
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff	Phosphor
Kleber . . .	5990,3	55,11	7,53	15,73	1,00	20,30	0,33
Hämoglobin .	5910,0	55,48	7,30	17,64	1,11	17,62	0,82
Pflanzenfibrin	5832,3	53,71	7,31	17,43	1,05	20,11	0,39
Vitellin . . .	5780,6	51,80	7,55	15,47	1,25	22,27	1,66
Fleischfaser .	5728,4	53,71	7,38	18,19	1,18	18,89	0,65
Eieralbumin .	5687,4	51,77	7,03	15,43	1,62	24,15	—
Caseïn . . .	5626,4	50,81	7,00	15,37	1,63	24,01	1,18
Wollfaser . .	5564,2	50,18	6,93	18,29	3,65	20,97	—
Blutfibrin . .	5529,1	51,13	6,90	17,50	1,19	23,28	—
Osseïn . . .	5410,4	50,10	7,01	17,91	0,38	24,60	—
Chondrin . .	5342,4	50,89	7,14	15,60	2,00	23,93	0,45
Hausenblase .	5240,1	48,53	6,91	18,45	0,57	25,54	—
Fibroin . . .	5095,7	48,09	6,37	17,96	0,17	27,41	—
Chitin . . .	4655,0	46,82	6,76	7,77	0,15	38,50	—
Tunicin . . .	4146,8	45,55	6,60	1,88	0,50	45,33	0,14

Der Wärmewerth der untersuchten Substanzen schwankt innerhalb der Grenzen von nahezu 6000 bis fast 4000 cal. pro Gramm. Dabei zeigt es sich aber fast ausnahmslos, dass diese Schwankungen durch die Zusammensetzung bedingt sind, insofern als dem höchsten Wärmewerthe auch zugleich der höchste Gehalt an Kohlenstoff und der geringste Gehalt an Sauerstoff zukommt, und dass mit dem Sinken des Wärmewerthes eine Abnahme des Kohlenstoff- und eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes Hand in Hand geht. Dem höchsten Wärmemerthe der Tabelle I von 5961,3 cal. entspricht

ein Kohlenstoffgehalt von 55,03 % und ein Sauerstoffgehalt von 20,68 % oder ein Atomverhältniss von $C_{720} : O_{202}$, während der geringste Wärmewerth von 4650,3 cal. beim Chitin mit 45,15 % Kohlenstoff und 41,59 % Sauerstoff, bei welchem sich das Atomverhältniss wie $C_{720} : O_{728}$ gestaltet, gefunden wurde. Ganz analoge Verhältnisse zeigen die von Berthelot und André ermittelten Zahlen.

Weit geringere Schwankungen ergeben sich, wenn man die eigentlichen Eiweissstoffe von den Albuminoiden trennt. Der Wärmewerth der ersteren bewegt sich nach Tabelle I innerhalb der Grenzen von 5941,6 cal. beim Pflanzenfibrin bis 5479,0 cal. beim Conglutin, nach Tabelle II von 5990,3 cal. beim Kleber bis zu 5529,1 cal. beim Blutfibrin. Die Albuminoide liegen mit Ausnahme des Elastins niedriger als die Eiweissstoffe. Dem hohen Wärmewerthe des Elastins entspricht aber auch wieder der hohe Kohlenstoff- und der geringe Sauerstoffgehalt. Von den übrigen Albuminoiden kommt nur die Wollfaser im Wärmewerthe den geringstwerthigen Eiweissstoffen gleich. Eine Erklärung hierfür giebt der hohe Schwefelgehalt von 3,70 %, resp. 3,65 %, der mehr als doppelt so hoch ist wie bei den Eiweissstoffen und als verbrennliches Element zur Erhöhung des Wärmewerthes beitragen muss.

Das Pepton ist in seinem Wärmewerthe, wie auch in seinem Kohlenstoffgehalte geringer als das Fibrin, aus welchem es gewonnen wurde. Die Wärmewerthe und Atomverhältnisse gestalten sich folgendermassen:

Blutfibrin	$C_{720}H_{1169}N_{194}S_6O_{225}$ . .	5630,1 cal.
Pepton	$C_{720}H_{1111}N_{201}S_7O_{277}$ . .	5298,8 cal.

Berücksichtigt man nur die Zahlen für den Sauerstoffgehalt, so könnte man versucht sein, das Pepton als Oxydationsprodukt des Fibrins zu bezeichnen. Dem ist jedoch gewiss nicht so, es ist vielmehr sicher das Pepton durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Fibrin entstanden. Der bei der Analyse gefundene etwas zu geringe Wasserstoffgehalt liegt fast innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Wollte man den Wasserstoffgehalt dem Sauerstoffgehalt des Peptons entsprechend ergänzen, dem Pepton also die Formel

$$C_{720}H_{1215}N_{201}S_7O_{277}$$

geben, so würde hierzu ein Wasserstoffgehalt von 7,01 % erforderlich sein, während 6,45 % gefunden wurde.

Das Harnack'sche aschenfreie Eiweiss hat sich in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Werigo[1]) als ein Acidalbuminat ergeben, der nachgewiesene Chlorgehalt ist als Hydrochlorat vorhanden.

Beim Vergleiche der Zahlen der Tabelle I und II ergiebt sich hinsichtlich der Wärmewerthe bei einzelnen Präparaten genügende Uebereinstimmung zwischen den Messungen von Berthelot und André und den unsrigen, in der Mehrzahl der Fälle kommen aber zum Theil recht erhebliche Abweichungen vor, die bald nach der einen, bald nach der anderen Seite liegen. Diese Abweichungen finden ihre völlige Erklärung in der Verschiedenartigkeit der von uns untersuchten Präparate, indem ein höherer Befund des Wärmewerthes mit wenigen Ausnahmen einem höheren Kohlenstoffgehalte des Präparates entspricht. Um dieses nachzuweisen, stellen wir die Differenzen der Wärmewerthe mit dem procentischen Kohlenstoffgehalte der Präparate zusammen.

	Stohmann:	Berthelot:
Pflanzenfibrin:		
Differenz	+89,3 cal.	—
Kohlenstoff	54,39 %	53,71 %
Hämoglobin:		
Differenz	—	+14,9 cal.
Kohlenstoff	54,73 %	55,48 %
Milchcaseïn:		
Differenz	+240,6 cal.	—
Kohlenstoff	52,02 %	50,81 %
Vitellin:		
Differenz	—	+35,5 cal.
Kohlenstoff	50,27 %	51,80 %
Eieralbumin:		
Differenz	+47,8 cal.	—
Kohlenstoff	52,95 %	51,77 %
Fleisch V:		
Differenz	—	+ 7,9 cal.
Kohlenstoff	52,11 %	53,71 %
Blutfibrin:		
Differenz	+108,0 cal.	—
Kohlenstoff	52,93 %	51,13 %
Wollfaser:		
Differenz	—	+54,0 cal.
Kohlenstoff	50,20 %	50,18 %

[1]) Ber. 23, 40.

	Stohmann:	Berthelot:
Chondrin:		
Differenz	—	+211,8 cal.
Kohlenstoff	49,14 %	50,89 %
Osseïn:		
Differenz	—	+370,5 cal.
Kohlenstoff	48,63 %	50,10 %
Fibroin:		
Differenz	—	+116,1 cal.
Kohlenstoff	48,63 %	48,09 %
Chitin:		
Differenz	—	+ 4,7 cal.
Kohlenstoff	45,15 %	46,82 %

Nur das Fibroin macht eine Ausnahme von der Regel, da hier der höhere Wärmewerth mit dem geringeren Kohlenstoffgehalte zusammenfällt. Bei der Fleischfaser und beim Chitin stimmen die Wärmewerthe beider Beobachtungsreihen überein, trotz Verschiedenheiten im Kohlenstoffgehalte und endlich bei der Wollfaser ist gleicher Kohlenstoffgehalt, aber ein abweichender Wärmewerth gefunden. Aus alledem ergiebt sich, dass beide Beobachtungsreihen unzweifelhaft in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zu gleichen Resultaten geführt haben würden, wenn die untersuchten Präparate identisch gewesen wären. Leider ist ja die Reindarstellung der Eiweissstoffe eine so schwierige, dass dasselbe, von verschiedenen Forschern dargestellte Präparat bei der Analyse wohl noch nie ganz übereinstimmende Ergebnisse geliefert hat.

Nehmen wir den Durchschnitt der 18 von uns untersuchten eigentlichen Eiweissstoffe, also die in Tabelle I aufgeführten Stoffe mit Ausnahme von Elastin, Wollfaser, Hautfibroin, Chondrin, Osseïn, Fibroin und Chitin, so ergeben dieselben einen Wärmewerth von 5730,8 cal. pro Grm., während Berthelot aus seinen Zahlen den Werth von 5691 cal. berechnet. Unsere Zahlen stimmen daher so nahe überein, dass man den Mittelwerth dieser beiden Beobachtungsreihen mit

5711 cal. pro Grm.

als den durchschnittlichen Wärmewerth der Eiweissstoffe annehmen kann.

Diesem Wärmewerthe würde folgende durchschnittliche Zusammensetzung entsprechen:

Kohlenstoff . . .	52,64	Wasserstoff . . .	7,08
Stickstoff	16,00	Schwefel	1,03
	Sauerstoff	23,12	

oder $C_{720}H_{1161}N_{187}S_5O_{238}$

Bis auf den nur halb so hohen Schwefelgehalt stimmt diese Durchschnittsformel mit der von Lieberkühn aufgestellten $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ sehr nahe überein.

Bei unseren früheren Untersuchungen einer sehr viel kleineren Zahl von Eiweissstoffen hatten wir Wärmewerthe von 5758 bis 5362 cal. mit einem mittleren Werthe von 5567 cal. gefunden. Dieser, nach der Kaliumchlorat-Methode bestimmte Werth verhält sich zu dem jetzt ermittelten Durchschnittswerthe wie 100 : 102,58.

Der Werth 5711 cal. entspricht einer Verbrennung des Eiweisses zu seinen letzten Endprodukten. Eine so vollkommene Oxydation wird im lebenden Organismus jedoch nie erreicht. Im günstigsten Falle kann die Oxydation so verlaufen, dass die Gesammtmenge des Stickstoffs in Form von Harnstoff abgespalten wird. Freier Stickstoff wird dagegen beim Stoffwechsel der Thiere nicht gebildet. Letztere Thatsache, welche durch zahlreiche Versuche auf das Unzweifelhafteste dargethan ist, wird auch heute von Berthelot und Petit[1]) und von Berthelot und André[2]) noch nicht unbedingt anerkannt. Letztere betrachten sogar die völlige Oxydation des Eiweisses bis zu gasförmigem Stickstoff als eine Compensation der durch Bildung von Hippursäure und Harnstoff entstehenden Energieverluste, allerdings unter Hinzufügung der Worte: point qui n'est pas, d'ailleurs, entièrement éclairci.

Unser Durchschnittseiweiss, mit einem Stickstoffgehalte von 16,00 %, liefert unter obiger Annahme 0,3428 Grm. Harnstoff.

Die Verbrennungswärme des Harnstoffs ist nach unseren Untersuchungen (s. u.) 152,2 Cal. pro Mol. Folglich entspricht der Wärmewerth des aus 1 Grm. Eiweiss sich abspaltenden Harnstoffes 869,6 cal. und es wird daher der Wärmewerth des Eiweisses, unter Annahme, dass die Zersetzung unter Verbrennung zu Kohlensäure (Gas), Wasser (flüssig), Schwefelsäure (verdünnt) und Harnstoff (fest) erfolge =

$$5711 - 869{,}6 = 4841{,}4 \text{ cal.}$$

Da der Harnstoff aber nicht in fester Form, sondern in Lösung abgeschieden wird, so ist noch die Lösungswärme desselben

---

[1]) Ann. Chim. [6] **20**, 10. [2]) Das. **22**, 17.

in Rechnung zu stellen. Diese beträgt nach Rubner[1]) pro Gramm —61,318 cal. oder 3,679 Cal. pro Mol.; nach Berthelot und Petit[2]) 3,58 Cal.; nach J. Thomsen[3]) 3,349 Cal., für die hier in Betracht kommende Menge also —21,0 cal. Danach wird der Wärmewerth des Eiweisses

4841,4—21,0 = 4820,4 cal. pro Grm.

Diese Zahl stellt einen Maximalwerth dar, der nur erreicht werden kann, wenn wirklich die Gesammtmenge des Stickstoffs als Harnstoff abgeschieden wird. Nur in diesem Sinne haben wir früher ähnliche Rechnungen ausgeführt. Dass dieser Werth in Wirklichkeit nicht erreicht wird, war uns wohl bekannt, doch hielten wir dies als so selbstverständlich, dass eine weitere Bemerkung darüber überflüssig erschien, und es hätte wahrlich der uns hierüber von Rubner[4]) zu Theil gewordenen Belehrungen nicht bedurft, da ein Jeder weiss, dass ausser dem Harnstoff zahlreiche andere stickstoffhaltige Verbindungen im Harne auftreten. Es sei in dieser Beziehung nur an das beim Pflanzenfresser oft massenhafte Vorkommen von Hippursäure im Harne erinnert.

Ueberall, wo es sich um eine genaue Ermittelung des Kraftumsatzes im Körper der Thiere handelt, wird eine Bestimmung des Wärmewerthes sämmtlicher Einnahmen und Ausgaben des Körpers vorgenommen werden müssen. Man wird bei solchen Untersuchungen auch nicht den Mittelwerth der Eiweissstoffe einsetzen dürfen, da man a priori in den seltensten Fällen weiss, welcher Eiweissstoff vorliegt. Man wird vielmehr den Wärmewerth der Bestandtheile der Nahrung festzustellen haben, was umsomehr erforderlich ist, da die einzelnen Glieder der Eiweissreihe in ihrem Werthe von 5479 bis 5941,6 cal., also im Verhältniss von 100:108,44, variiren.

Handelt es sich um eine derartige Genauigkeit nicht, begnügt man sich, mit Mittelzahlen zu operiren, dann scheint es uns immer noch richtiger die Zahl 4820,4 cal., welche einer Verwerthung von 84,40 % der Energie des Eiweisses entspricht, einzusetzen, wissend, dass damit eine gewisse Ueberschätzung des Werthes des Eiweisses vorgenommen ist, als mit Rubner[5]),

[1]) Zeitschr. f. Biologie 20, 414. [2]) Ann. Chim. [6] 20, 13.
[3]) Untersuchungen 1, 407. [4]) Zeitschr. f. Biologie 21, 250.
[5]) Zeitschr. f. Biologie 21, 308.

auf Grund eines einzigen Versuches, die Verwerthbarkeit des Eiweisses mit 76,8 % seines Energievorrathes in Ansatz zu bringen. Wie weit diese mindere Verwerthbarkeit bei der Bildung des Glycocolls, aus welchem die Hippursäure hervorgeht, sinken kann, wird unten gezeigt werden.

Man wird zu dieser Annahme jedenfalls so lange berechtigt sein, bis auch andere Werthe eine entsprechende Correction erfahren haben. Dies gilt ganz besonders von dem sogenannten Fettäquivalente des Eiweisses, welches von Henneberg[1]) berechnet worden ist, um zu zeigen, wie viel Fett aus 100 Theilen Eiweiss „allerhöchstens" gebildet werden kann. Auch diese Rechnung basirt auf einer Abspaltung des Stickstoffs in Form von Harnstoff. Trotzdem gilt noch heute die Zahl 51,4 als das wahre Fettäquivalent des Eiweisses, obgleich Henneberg selbst durch das bezeichnende Wort „allerhöchstens" sie nur als einen Näherungswerth gekennzeichnet hat. Wenn nun nach Rubner bei der Zersetzung des Eiweisses ein so erheblich viel grösserer Betrag an Spannkraft verloren geht, so verliert jene Zahl alle Bedeutung.

Ausserdem ist aber auch noch zu berücksichtigen, dass wir bisher über keine Methode verfügen, nach welcher es möglich ist, die Menge des in der Nahrung eingeführten Eiweisses quantitativ zu bestimmen. Nach gemeinsamer Uebereinkunft wird die Menge des Eiweisses aus dem Stickstoffgehalte der Nahrungsmittel, unter Annahme eines Gehaltes von 16 % Stickstoff (eine Zahl, die zufällig genau dem Mittelwerthe unserer Analysen entspricht) abgeleitet. In Wirklichkeit liegt aber der Stickstoffgehalt der einzelnen Eiweissstoffe zwischen den Grenzen von 14,51 % und 18,14 %. Derselbe verhält sich also wie 100:125. Die Unsicherheit ist daher hier viel grösser als die Verschiedenheit der unter der einfachsten Annahme berechneten und der von Rubner angegebenen Verwerthbarkeit des Eiweisses, da diese Werthe im Verhältniss wie 76,8:84,4 oder wie 100:110 stehen.

Die nachstehenden Tabellen umfassen die Daten, aus welchen die Werthe der obigen Tabelle I abgeleitet sind.

---

[1]) Landw. Versuchsstat. **10**, 455.

1. Elastin.

Präparat von Dr. Grübler, dargestellt durch auf einander folgendes Kochen des Nackenbandes vom Rinde mit Alkohol, Aether, Wasser, concentrirter Essigsäure, verdünnter Natronlauge, Waschen mit Wasser, verdünnter Salzsäure und dann wieder mit Wasser. Nach dem Trocknen wurde das Präparat sorgfältigst entfettet.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	55,01	55,04	—	55,03
Wasserstoff	7,23	7,16	—	7,20
Stickstoff	16,94	16,88	—	16,91
Schwefel	0,19	0,18	0,18	0,18
Sauerstoff	—	—	—	20,68
				100,00
Asche	0,05	0,10	—	0,07

Belege.

0,32305 Grm. Afr. = 0,2105 H_2O = 0,02338 H + 0,6516 CO_2 = 0,17771 C
0,26358 Grm. Afr. = 0,1700 H_2O = 0,01889 H + 0,5317 CO_2 = 0,14509 C
0,9230 Grm. Afr. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 32,8 Ccm. NaOH = 0,1564 N*)
0,5918 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 17,4 Ccm. NaOH = 0,0999 N
0,9999 Grm. Afr. = 0,0145 $BaSO_4$ = 0,00199 S
1,0895 Grm. Afr. = 0,0147 $BaSO_4$ = 0,0020 S
1,1536 Grm. Afr. = 0,0152 $BaSO_4$ = 0,0021 S
0,7735 Grm. = 0,0004 Asche
1,1700 Grm. = 0,0012 Asche.

*) Titer der Flüssigkeiten siehe S. 341.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9999	16,2408	13,8483	2,3925	6005,2	28,0
2	1,0895	16,7251	14,1297	2,5954	6514,5	26,1
3	1,1536	17,1482	14,4032	2,7450	6890,0	25,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	5977,2	5977,8	100,28
2	6488,4	5955,4	99,90
3	6864,9	5950,8	99,82

Mittel H_2SO_4 (verdünnt) 5961,3
„ H_2SO_4 (concentr.) 5960,3
„ SO_2 (Gas) 5957,3

2. Pflanzenfibrin. (Gluten-Caseïn nach Ritthausen.)

Präparat von Dr. Grübler, dargestellt nach Ritthausen. (Eiweisskörper S. 33.)

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	54,43	54,35	—	54,39
Wasserstoff	7,03	6,81	—	6,92
Stickstoff	15,46	15,31	—	15,39
Schwefel	1,00	1,03	1,04	1,02
Sauerstoff	—	—	—	22,28
				100,00
Asche	0,678	0,729	—	0,70

Belege.

0,36448 Grm. Afr. = 0,2307 H_2O = 0,02563 H + 0,7275 CO_2 = 0,1984 C
0,20624 Grm. Afr. = 0,1264 H_2O = 0,01404 H + 0,4110 CO_2 = 0,1121 C
0,5723 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 —27,7 Ccm. NaOH = 0,0885 N
0,5310 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 —66,6 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0813 N
0,9940 Grm. Afr. = 0,0726 $BaSO_4$ = 0,00997 S
1,0893 Grm. Afr. = 0,0815 $BaSO_4$ = 0,01119 S
0,9483 Grm. Afr. = 0,0720 $BaSO_4$ = 0,00989 S
0,6197 Grm. = 0,0042 Asche
0,5623 Grm. = 0,0041 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9940	18,4041	16,0404	2,3637	5932,9	25,9
2	1,0893	17,8464	15,2524	2,5940	6510,9	35,0
3	0,9483	18,4270	16,1735	2,2535	5656,3	26,1
4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	5907,0	5942,7	100,02	5809,8	99,61
2	6475,9	5945,0	100,06	5846,4	100,24
3	5630,2	5937,1	99,92	5818,8	99,77
4	—	—	—	5882,5	100,86
5	—	—	—	5804,2	99,52

Mittel H_2SO_4 (verd.) 5941,6 — 5832,3
„ H_2SO_4 (conc.) 5935,7
„ SO_2 (Gas) 5917,7

3. Serumalbumin.

Präparat von Trommsdorff, ganz schwach gelblich gefärbtes Pulver, erhalten durch Verdampfen von geklärtem Blutserum. Von uns vollständig entfettet.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	53,98	53,88	—	53,93
Wasserstoff	7,72	7,59	—	7,65
Stickstoff	15,24	15,09	—	15,15
Schwefel	1,16	1,18	1,20	1,18
Sauerstoff	—	—	—	22,09
				100,00
Asche	3,83	3,56	—	3,70

Belege.

0,22274 Grm. Afr. = 0,1549 H_2O = 0,01721 H + 0,4409 CO_2 = 0,12024 C
0,17074 Grm. Afr. = 0,1157 H_2O = 0,012967 H + 0,3373 CO_2 = 0,09199 C
0,5815 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 21,6 Ccm. NaOH = 0,0887 N
1,0280 Grm. Afr. = 40 Ccm. H_2SO_4 — 15,0 Ccm. NaOH = 0,1552 N
1,1635 Grm. Afr. = 0,0983 $BaSO_4$ = 0,0135 S
0,9321 Grm. Afr. = 0,0801 $BaSO_4$ = 0,0110 S
0,9768 Grm. Afr. = 0,0855 $BaSO_4$ = 0,01174 S
0,7041 Grm. = 0,0270 Asche.
0,8296 Grm. = 0,0296 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grad	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1635	17,4321	14,6710	2,7611	6930,3	33,4
2	0,9321	17,1388	14,9305	2,2083	5542,8	28,1
3	0,9768	17,5111	15,2007	2,3104	5799,1	26,8

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	6896,9	5927,7	100,17
2	5514,7	5916,4	99,98
3	5772,3	5909,4	99,86
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5917,8	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5911,3	
„	SO_2 (Gas)	5891,2	

4. Syntonin.

Präparat von Dr. Grübler, dargestellt durch Digestion von frischem Muskelfleisch mit Salzsäure von 0,1 %, Abscheiden des Syntonins durch Neutralisation mit kohlensaurem Alkali, Waschen mit Wasser, Entwässern mit Alkohol und Entfetten mit Aether.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	53,85	53,42	—	53,64
Wasserstoff	7,53	7,36	—	7,44
Stickstoff	15,71	15,82	—	15,76
Schwefel	1,17	1,06	1,03	1,09
Sauerstoff	—	—	—	22,07
				100,00
Asche	1,31	1,75	—	1,53

Belege.

0,1995 Grm. Afr. = 0,1352 H_2O = 0,01502 H + 0,3940 CO_2 = 0,10745 C
0,3594 Grm. Afr. = 0,2381 H_2O = 0,02645 H + 0,7040 CO_2 = 0,1920 C
0,5581 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 22,0 Ccm. NaOH = 0,0877 N
0,8086 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 6,9 Ccm. NaOH = 0,1280 N
0,9427 Grm. Afr. = 0,0805 $BaSO_4$ = 0,01106 S
0,9605 Grm. Afr. = 0,0744 $BaSO_4$ = 0,01022 S
0,9998 Grm. Afr. = 0,0751 $BaSO_4$ = 0,01031 S
0,4962 Grm. = 0,0065 Asche
0,4776 Grm. = 0,0084 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9427	16,3597	14,1283	2,2314	5600,8	26,0
2	0,9605	16,5556	14,2885	2,2671	5690,4	25,8
3	0,9998	17,9615	15,5969	2,3646	5935,1	23,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	5574,8	5913,6	100,10
2	5664,6	5897,5	99,83
3	5911,2	5912,3	100,08
Mittel		H_2SO_4 (verdünnt) 5907,8	
„		H_2SO_4 (concentr.) 5901,8	
„		SO_2 (Gas) 5883,3	

5. Hämoglobin.

Präparat von Dr. Grübler.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	54,61	54,84	—	54,73
Wasserstoff	6,16	5,96	—	6,06
Stickstoff	16,56	16,43		16,50
Schwefel	0,49	0,46	0,43	0,46
Sauerstoff	—	—	—	22,25
				100,00
Asche	1,01	0,69	—	0,85

Belege.

0,24545 Grm. Afr. = 0,1363 H_2O = 0,01514 H + 0,4915 CO_2 = 0,13405 C
0,27698 Grm. Afr. = 0,1485 H_2O = 0,0165 H + 0,5570 CO_2 = 0,15191 C
0,6357 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 15,4 Ccm. NaOH = 0,1053 N
0,4844 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 25,0 Ccm. NaOH = 0,0796 N
0,9870 Grm. Afr. = 0,0350 $BaSO_4$ = 0,0048 S
1,0120 Grm. Afr. = 0,0340 $BaSO_4$ = 0,0047 S
1,0371 Grm. Afr. = 0,0325 $BaSO_4$ = 0,0045 S
1,0100 Grm. = 0,0102 Asche
0,7958 Grm. = 0,0055 Asche

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9870	16,2505	13,9235	2,3270	5840,8	26,8
2	1,0120	16,9963	14,6165	2,3798	5973,3	29,2
3	1,0371	16,5937	14,1474	2,4463	6140,2	30,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	5814,0	5890,6	100,09	5907,6	99,96
2	5944,1	5873,6	99,80	5903,4	99,89
3	6109,9	5891,3	100,11	5919,1	100,15
Mittel	H_2SO_4 (verd.)	5885,1		5910,0	
„	H_2SO_4 (conc.)	5882,6			
„	SO_2 (Gas)	5874,8			

6. Milchcaseïn, Präparat I.

Zu diesen Bestimmungen diente ein Präparat, welches bei unseren früheren Bestimmungen verwandt war. Abgerahmte Milch wurde bei Siedhitze mit wenig Tropfen stark verdünnter Essigsäure bis zur ersten Ausscheidung eines Gerinsels versetzt. Dieses wurde abfiltrirt und das Filtrat siedend mit Essigsäure versetzt, bis kein neuer Niederschlag mehr erfolgt. Das abgeschiedene Caseïn wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether entwässert, getrocknet, fein gepulvert und mit Aether vollständig entfettet.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	54,01	54,02	—	54,02
Wasserstoff	7,32	7,34	—	7,33
Stickstoff	15,42	15,61	—	15,52
Schwefel	0,77	0,77	0,72	0,75
Sauerstoff	—	—	—	22,38
				100,00
Asche	1,84	2,02	1,57	1,81

Belege.

0,2242 Grm. Afr. = 0,1477 H_2O = 0,01641 H + 0,4440 CO_2 = 0,12109 C
0,2473 Grm. Afr. = 0,1634 H_2O = 0,01815 H + 0,4898 CO_2 = 0,13358 C
0,8418 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 6,2 Ccm. NaOH = 0,1298 N
0,9795 Grm. Afr. = 40 Ccm. H_2SO_4 — 43,3 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1529 N
1,0554 Grm. Afr. = 0,0590 $BaSO_4$ = 0,0081 S
1,0446 Grm. Afr. = 0,0583 $BaSO_4$ = 0,00801 S
1,0334 Grm. Afr. = 0,0545 $BaSO_4$ = 0,00749 S
1,0443 Grm. = 0,0193 Asche
0,5194 Grm. = 0,0105 Asche
0,6683 Grm. = 0,0105 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschefrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	1,0554	17,2354	14,7529	2,4825	6231,0	37,2
2	1,0446	17,5461	15,0918	2,4543	6160,3	40,1
3	1,0334	18,0751	15,6376	2,4375	6118,1	48,3
4	—	—	—	—	—	—

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	6193,8	5868,6	100,03	5589,0	99,33
2	6120,2	5858,8	99,86	5678,1	100,92
3	6069,8	5875,6	100,11	5647,7	100,38
4	—	—	—	5530,9	98,30
Mittel	H_2SO_4 (verd.)	5867,0		5626,4	
„	H_2SO_4 (conc.)	5862,8			
„	SO_2 (Gas)	5850,1			

7. Milchcaseïn, Präparat II.

Zur Darstellung wurde abgerahmte Milch, wie bei der Marchand'schen Fettbestimmungsmethode, mit Alkohol und Aether durchschüttelt. Die abgeschiedenen Caseïnflocken wurden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether nach einander gewaschen, getrocknet und mit Aether entfettet.

Elementarzusammensetzung.

						Mittel
Kohlenstoff	54,27	54,01	—	—	—	54,14
Wasserstoff	6,80	6,90	—	—	—	6,85
Stickstoff	15,59	15,63	—	—	—	15,61
Schwefel	0,70	0,82	0,78	0,83	0,78	0,78
Sauerstoff	—	—	—	—	—	22,62
						100,00
Asche	7,352	7,355	7,08	—	—	7,26

Belege.

0,2372 Grm. Afr. = 0,1452 H_2O = 0,01613 H + 0,4721 CO_2 = 0,12875 C
0,2157 Grm. Afr. = 0,1340 H_2O = 0,01489 H + 0,4272 CO_2 = 0,11651 C
0,6683 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 15,8 Ccm. NaOH = 0,1042 N
0,7658 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 10,0 Ccm. NaOH = 0,1197 N
1,0320 Grm. Afr. = 0,0527 $BaSO_4$ = 0,00724 S
0,9299 Grm. Afr. = 0,0555 $BaSO_4$ = 0,00762 S
0,9109 Grm. Afr. = 0,0516 $BaSO_4$ = 0,00709 S
0,9190 Grm. Afr. = 0,0553 $BaSO_4$ = 0,00759 S
0,9080 Grm. Afr. = 0,0513 $BaSO_4$ = 0,00705 S
0,1632 Grm. = 0,0120 Asche
0,1536 Grm. = 0,0113 Asche
0,6538 Grm. = 0,0463 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,0320	18,6288	16,2188	2,4100	6049,1	29,1
2	0,9299	19,1480	16,9697	2,1783	5467,5	25,8
3	0,9109	17,6369	15,5048	2,1321	5351,6	28,5
4	0,9190	17,3791	15,2266	2,1525	5402,8	26,7
5	0,9080	18,0824	15,9486	2,1338	5355,8	26,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	6020,0	5833,3	99,72
2	5441,7	5851,9	100,04
3	5323,1	5843,8	99,99
4	5376,1	5849,9	100,00
5	5329,1	5869,1	100,33
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5849,6	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5845,3	
„	SO_2 (Gas)	5832,0	

8. Eidotter.

Zur Darstellung des Präparates wurde das Gelbe von hartgesottenen Eiern nach dem Trocknen mit Aether vollständig entfettet.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	53,48	53,51	—	53,50
Wasserstoff	7,49	7,12	—	7,31
Stickstoff	15,21	15,32	—	15,26
Schwefel	1,10	1,13	1,10	1,11
Sauerstoff	—	—	—	22,82
				100,00
Asche	5,23	5,41	—	5,32

Belege.

0,2653 Grm. Afr. = 0,1789 H_2O = 0,01988 H + 0,5203 CO_2 = 0,1419 C
0,2068 Grm. Afr. = 0,1326 H_2O = 0,01473 H + 0,4058 CO_2 = 0,11067 C
0,4854 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 27,2 Ccm. NaOH = 0,0738 N
0,3212 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 36,4 Ccm. NaOH = 0,0492 N
0,9752 Grm. Afr. = 0,0780 $BaSO_4$ = 0,01071 S
0,8717 Grm. Afr. = 0,0720 $BaSO_4$ = 0,00989 S
0,9021 Grm. Afr. = 0,0725 $BaSO_4$ = 0,00996 S
0,5022 Grm. = 0,0263 Asche
0,5919 Grm. = 0,0320 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9752	18,5440	16,2559	2,2881	5743,1	30,7
2	0,8717	17,3905	15,3503	2,0402	5120,9	32,0
3	0,9021	18,6863	16,5801	2,1062	5286,6	29,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	5712,4	5857,7	100,29
2	5088,9	5837,9	99,95
3	5256,7	5827,2	99,77
Mittel H_2SO_4 (verdünnt)		5840,9	
„ H_2SO_4 (concentr.)		5834,7	
„ SO_2 (Gas)		5815,8	

9. Legumin.

Präparat von Dr. Grübler, aus weissen Gartenbohnen (Phaseolus vulgaris) nach dem Verfahren von Ritthausen dargestellt.

Elementarzusammensetzung.

					Mittel
Kohlenstoff	53,07	53,38	—	—	53,22
Wasserstoff	7,10	7,24	—	—	7,17
Stickstoff	15,10	15,27	15,17	15,17	15,18
Schwefel	0,49	0,44	0,44	—	0,46
Sauerstoff	—	—	—	—	23,97
					100,00
Asche	1,44	1,22	—	—	1,33

Belege.

0,3096 Grm. Afr. = 0,1979 H_2O = 0,02199 H + 0,6023 CO_2 = 0,1643 C
0,2115 Grm. Afr. = 0,1378 H_2O = 0,01531 H + 0,4141 CO_2 = 0,1129 C
1,3346 Grm. Afr. = 120 Ccm. H_2SO_4 — 385,0 Ccm. Na_2CO_3 = 0,2091 N
0,7129 Grm. Afr. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 138,2 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1089 N
0,6899 Grm. Afr. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 142,4 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1047 N
0,8440 Grm. Afr. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 118,6 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1280 N
0,9461 Grm. Afr. = 0,0340 $BaSO_4$ = 0,00467 S
0,9136 Grm. Afr. = 0,0295 $BaSO_4$ = 0,00405 S
0,9042 Grm. Afr. = 0,0287 $BaSO_4$ = 0,00394 S
0,6034 Grm. = 0,0087 Asche
0,4606 Grm. = 0,0056 Asche

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9461	20,0001	17,8045	2,1956	5510,9	25,2
2	0,9136	20,7500	18,6288	2,1212	5324,2	25,6
3	0,9042	19,8906	17,8004	2,0902	5246,4	18,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	5485,7	5798,2	100,09
2	5298,6	5799,7	100,11
3	5227,5	5781,3	99,80
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5793,1	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5790,6	
„	SO_2 (Gas)	5782,8	

10. Vitellin.

Präparat von Dr. Grübler, dargestellt aus Eidotter durch Extraction mit Aether, Lösen des Rückstandes in Chlornatriumlösung und Ausfällen des Vitellins mit kohlensäurehaltigem Wasser.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	50,10	50,44	—	50,27
Wasserstoff	7,81	7,98	—	7,90
Stickstoff	16,13	15,94	—	16,04
Schwefel	1,09	1,10	1,08	1,09
Sauerstoff	—	—	—	24,70
				100,00
Asche	4,41	4,74	—	4,57

Belege.

0,1692 Grm. Afr. = 0,1189 H_2O = 0,01321 H + 0,3108 CO_2 = 0,08477 C
0,17527 Grm. Afr. = 0,1260 H_2O = 0,0140 H + 0,3242 CO_2 = 0,08842 C
1,0189 Grm. Afr. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 29,8 Ccm. NaOH = 0,1644 N
0,4610 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 74,6 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0735 N
0,9910 Grm. Afr. = 0,0790 $BaSO_4$ = 0,01085 S
0,9290 Grm. Afr. = 0,0745 $BaSO_4$ = 0,01023 S
0,8878 Grm. Afr. = 0,0698 $BaSO_4$ = 0,00959 S
0,5889 Grm. = 0,0260 Asche
0,2783 Grm. = 0,0132 Asche

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9910	17,9642	15,6810	2,2832	5730,8	27,7
2	0,9290	17,0333	14,9018	2,1315	5350,1	22,1
3	0,8878	17,1009	15,0590	2,0419	5125,2	24,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	5703,1	5754,9	100,17	5780,4	100,00
2	5328,0	5735,2	99,83	5776,1	99,92
3	5100,6	5745,2	100,00	5785,4	100,08
Mittel	H_2SO_4 (verd.)	5745,1		5780,6	
„	H_2SO_4 (conc.)	5739,1			
„	SO_2 (Gas)	5720,6			

11. Eieralbumin.

Von Trommsdorff bezogenes Präparat, welches von uns vollständig entfettet wurde.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	53,17	52,74	—	52,95
Wasserstoff	7,66	7,34	—	7,50
Stickstoff	15,29	15,09	—	15,19
Schwefel	1,44	1,59	1,50	1,51
Sauerstoff	—	—	—	22,85
				100,00
Asche	6,05	—	—	6,05

Belege.

0,1835 Grm. Afr. = 0,1266 H_2O = 0,01407 H + 0,3578 CO_2 = 0,09758 C
0,2645 Grm. Afr. = 0,1748 H_2O = 0,01942 H + 0,5115 CO_2 = 0,1395 C
1,7906 Grm. Afr. = 70 Ccm. H_2SO_4 — 25,4 Ccm. NaOH = 0,2738 N
0,4746 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 28,0 Ccm. NaOH = 0,0716 N
1,1785 Grm. Afr. = 0,1307 $BaSO_4$ = 0,01705 S
0,9558 Grm. Afr. = 0,1112 $BaSO_4$ = 0,01527 S
1,0462 Grm. Afr. = 0,1140 $BaSO_4$ = 0,01566 S
0,5614 Grm. = 0,0340 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1785	19,9273	17,2198	2,7075	6795,8	25,4
2	0,9558	18,7138	16,5190	2,1948	5508,9	23,6
3	1,0462	19,4361	17,0414	2,3947	6010,7	24,8
4	—	—	—	—	—	—

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	6770,4	5744,9	100,17	5683,7	99,93
2	5485,3	5739,0	100,07	5774,6	101,53
3	5985,9	5721,6	99,76	5684,3	99,95
4	—	—	—	5606,8	98,58
Mittel				5687,4	

Mittel H_2SO_4 (verd.) 5735,2
„ H_2SO_4 (conc.) 5726,9
„ SO_2 (Gas) 5701,2

12. Fleisch, Präparat I.

Rindfleisch, sog. Lendenstück, wurde mittelst des Messers soweit wie thunlich von anhängendem Fette befreit, zu feinen Scheiben zerschnitten, worauf diese an Drahthaken aufgehängt bei 60° bis 70° getrocknet wurden, bis sich das Fleisch auf einer Stahlmühle zerkleinern liess. Ein Theil der Substanz wurde vollständig entfettet und dieser diente zu folgenden Bestimmungen.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	51,78	52,26	—	52,02
Wasserstoff	7,29	7,30	—	7,30
Stickstoff	16,38	16,34	—	16,36
Schwefel	1,08	0,91	1,04	1,01
Sauerstoff	—	—	—	23,31
				100,00
Asche	5,22	5,41	—	5,32

Belege.

0,2069 Grm. Afr. = 0,1357 H_2O = 0,01508 H + 0,3928 CO_2 = 0,10713 C
0,2416 Grm. Afr. = 0,1588 H_2O = 0,01764 H + 0,4630 CO_2 = 0,12627 C
0,5744 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 19,6 Ccm. NaOH = 0,0941 N
0,6007 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 49,3 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0982 N
0,9109 Grm. Afr. = 0,0715 $BaSO_4$ = 0,00982 S
0,9063 Grm. Afr. = 0,0600 $BaSO_4$ = 0,00824 S
0,9159 Grm. Afr. = 0,0695 $BaSO_4$ = 0,00954 S
0,8720 Grm. = 0,0455 Asche
0,7763 Grm. = 0,0420 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9109	16,8589	14,7992	2,0597	5169,8	23,6
2	0,9063	16,9239	14,8758	2,0481	5140,7	27,1
3	0,9159	16,8589	14,7937	2,0652	5183,7	26,4

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	5146,2	5649,5	100,15
2	5113,6	5642,3	100,02
3	5157,3	5630,9	99,82
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5640,9	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5635,4	
„	SO_2 (Gas)	5618,2	

13. Fleisch, Präparat II.

Dasselbe Fleisch wie in Präparat I im nicht entfetteten Zustande.

Zusammensetzung.

				Mittel
Fettgehalt	7,00	7,14	—	7,07
Stickstoffgehalt	15,41	15,55	—	15,48
Schwefel	0,92	0,89	0,91	0,91
Asche	5,19	5,06	—	5,125

Belege.

12,950 Grm. Afr. = 0,9059 Fett
9,558 Grm. Afr. = 0,6823 Fett
1,0031 Grm. Afr. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 33,5 Ccm. NaOH = 0,1546 N
0,6155 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 51,8 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0957 N
1,0963 Grm. Afr. = 0,0732 $BaSO_4$ = 0,0101 S
1,0137 Grm. Afr. = 0,0655 $BaSO_4$ = 0,008996 S
0,9025 Grm. Afr. = 0,0598 $BaSO_4$ = 0,00821 S
0,6304 Grm. = 0,0327 Asche
0,6326 Grm. = 0,0320 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,0963	16,7799	14,1962	2,5837	6485,1	30,8
2	1,0137	16,2867	13,9030	2,3837	5983,1	27,6
3	0,9025	17,0414	14,9236	2,1178	5315,7	26,2

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	6454,3	5887,3	100,22
2	5955,5	5875,0	100,01
3	5289,5	5860,9	99,77

Mittel H_2SO_4 (verdünnt) 5874,4
„ H_2SO_4 (concentr.) 5869,4
„ SO_2 (Gas) 5853,9

14. Fleisch, Präparat III.

Kalbfleisch, Rippenstück, auf gleiche Weise dargestellt wie Präparat I.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	—	—	—	—
Wasserstoff	—	—	—	—
Stickstoff	16,38	16,36	—	16,38
Schwefel	1,04	1,24	1,00	1,09
Sauerstoff	—	—	—	—
Asche	5,39	—	—	5,39

Belege.

0,8544 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 8,6 Ccm. NaOH = 0,1235 N
0,7990 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 5,9 Ccm. NaOH = 0,1307 N
1,1441 Grm. Afr. = 0,0865 $BaSO_4$ = 0,0119 S
1,0476 Grm. Afr. = 0,0950 $BaSO_4$ = 0,0130 S
1,1169 Grm. Afr. = 0,0813 $BaSO_4$ = 0,0112 S
0,8449 Grm. = 0,0456 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1441	16,3051	13,7063	2,5988	6523,0	28,3
2	1,0476	15,8276	13,4577	2,3699	5948,4	28,1
3	1,1169	16,8231	14,2926	2,5305	6351,6	29,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	6494,7	5676,6	100,25
2	5920,3	5651,3	99,80
3	6321,7	5660,0	99,95
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5662,6	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5656,7	
„	SO_2 (Gas)	5638,2	

15. Fleisch, Präparat IV.

Kalbfleisch, dieselbe Probe wie in Präparat III, jedoch nicht entfettet.

Zusammensetzung.

				Mittel
Fettgehalt	5,68	—	—	5,68
Stickstoff	15,44	15,38	—	15,41
Schwefel	0,92	0,86	0,89	0,89
Asche	5,15	—	—	5,15

Belege.

10,048 Grm. Afr. = 0,5703 Fett
0,7957 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 8,8 Ccm. NaOH = 0,1229 N
0,6410 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 17,9 Ccm. NaOH = 0,0986 N
0,9990 Grm. Afr. = 0,0670 $BaSO_4$ = 0,0092 S
0,9828 Grm. Afr. = 0,0615 $BaSO_4$ = 0,00845 S
0,8978 Grm. Afr. 0,0585 $BaSO_4$ = 0,00803 S
1,3297 Grm. = 0,0685 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9990	17,3529	15,0262	2,3267	5840,0	27,2
2	0,9828	16,7278	14,4466	2,2812	5725,8	27,7
3	0,8978	16,0637	13,9700	2,0937	5255,2	28,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	5812,8	5818,6	100,10
2	5698,1	5797,8	99,74
3	5227,1	5822,1	100,16

Mittel H_2SO_4 (verdünnt) 5812,8
„ H_2SO_4 (concentr.) 5808,0
„ SO_2 (Gas) 5792,9

16. Fleisch, Präparat V.

Zur Darstellung dieses Präparates wurde Rindfleisch durch Kochen mit Wasser zunächst von Extractivstoffen befreit und nach dem Trocknen mit Aether entfettet. Durch diese Darstellungsweise wird unser Präparat mit dem von Berthelot untersuchten vergleichbar.

Elementarzusammensetzung.

					Mittel
Kohlenstoff	52,06	52,16	—	—	52,11
Wasserstoff	7,00	7,21	—	—	7,10
Stickstoff	16,52	16,36	—	—	16,44
Schwefel	1,06	1,02	1,02	1,03	1,03
Sauerstoff	—	—	—	—	23,32
					100,00
Asche	2,263	2,589	—	—	2,42

Belege.

0,2559 Grm. Afr. = 0,1613 H_2O = 0,01792 H + 0,4885 CO_2 = 0,13323 C
0,2416 Grm. Afr. = 0,1569 H_2O = 0,01743 H + 0,4621 CO_2 = 0,12603 C
1,1312 Grm. Afr. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 21,4 Ccm. NaOH = 0,1869 N
0,4541 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 27,0 Ccm. NaOH = 0,0743 N
1,1646 Grm. Afr. = 0,0898 $BaSO_4$ = 0,01233 S
0,9139 Grm. Afr. = 0,0680 $BaSO_4$ = 0,00934 S
1,0577 Grm. Afr. = 0,0785 $BaSO_4$ = 0,01078 S
1,0017 Grm. Afr. = 0,0749 $BaSO_4$ = 0,01029 S
0,4904 Grm. = 0,0111 Asche
0,6258 Grm. = 0,0162 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1646	18,3137	15,6417	2,6720	6706,7	29,8
2	0,9139	17,8654	15,7709	2,0945	5257,2	29,0
3	1,0577	17,7650	15,3449	2,4201	6074,5	29,4
4	1,0017	19,0600	16,7683	2,2917	5752,2	29,8

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	6676,9	5733,2	100,22	5722,9	99,90
2	5228,2	5720,8	100,01	5751,4	100,40
3	6045,1	5715,3	99,91	5710,9	99,69
4	5722,4	5712,6	99,86	—	—
Mittel				5728,4	

Mittel H_2SO_4 (verd.) 5720,5
„ H_2SO_4 (conc.) 5714,8
„ SO_2 (Gas) 5697,3

17. Krystallisirtes Eiweiss aus Kürbissamen.

Präparat von Dr. Grübler, nach der von ihm[1]) angegebenen Methode dargestellt.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	51,48	—	—	51,48
Wasserstoff	6,76	—	—	6,76
Stickstoff	18,13	18,15	—	18,14
Schwefel	1,02	0,98	0,89	0,96
Sauerstoff	—	—	—	22,66
				100,00
Asche	0,18	—	—	0,18

Belege.

0,23678 Grm. Afr. = 0,1442 H_2O = 0,01602 H + 0,4470 CO_2 = 0,12191 C
0,3910 Grm. Afr. = 20,0 Ccm. H_2SO_4 — 10,0 Ccm. NaOH = 0,0709 N
0,3834 Grm. Afr. = 20,0 Ccm. H_2SO_4 — 28,6 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0696 N
0,7630 Grm. Afr. = 0,0568 $BaSO_4$ = 0,00780 S
0,72134 Grm. Afr. = 0,0515 $BaSO_4$ = 0,00707 S
0,7549 Grm. Afr. = 0,0491 $BaSO_4$ = 0,00674 S
0,839 Grm. = 0,0015 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,76088	15,7927	14,0698	1,7229	4324,5	20,6
2	0,7630	15,4127	13,6790	1,7337	4351,6	23,6
3	0,72134	16,6554	15,0112	1,6442	4126,9	23,7
4	0,7549	16,2408	14,5268	1,7140	4302,1	20,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	4303,9	5656,4	99,72
2	4328,0	5672,3	100,00
3	4103,2	5688,3	100,29
4	4281,2	5671,2	99,99
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5672,0	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5666,7	
„	SO_2 (Gas)	5650,4	

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 97.

18. Blutfibrin.

Das Präparat wurde von uns aus frischem Rinderblut dargestellt. Die beim Quirlen abgeschiedenen Flocken wurden mit Wasser bis zum Farbloswerden gewaschen, mit Alkohol entwässert und nach dem Trocknen mit Aether erschöpft.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	52,98	52,88	—	52,93
Wasserstoff	7,01	7,30	—	7,16
Stickstoff	16,65	16,78	—	16,72
Schwefel	1,14	1,11	1,14	1,13
Sauerstoff	—	—	—	22,06
				100,00
Asche	1,18	—	—	1,18

Belege.

0,1131 Grm. Afr. = 0,0714 H_2O = 0,00793 H + 0,2197 CO_2 = 0,05992 C
0,0950 Grm. Afr. = 0,0625 H_2O = 0,00694 H + 0,1842 CO_2 = 0,05024 C
0,2846 Grm. Afr. = 20 Ccm. H_2SO_4 — 18,8 Ccm. NaOH = 0,0474 N
0,4915 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 65,3 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0825 N
0,7421 Grm. Afr. = 0,0616 $BaSO_4$ = 0,00846 S
0,7944 Grm. Afr. = 0,0643 $BaSO_4$ = 0,00883 S
0,7164 Grm. Afr. = 0,0594 $BaSO_4$ = 0,00816 S
1,234 Grm = 0,0145 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,7421	16,8143	15,1381	1,6762	4207,3	28,8
2	0,7944	16,6655	14,8648	1,8007	4519,8	26,7
3	0,7164	16,9198	15,3042	1,6156	4055,2	25,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	4178,5	5630,6	99,88	5507,7	99,61
2	4493,1	5655,9	100,33	5520,6	99,85
3	4029,6	5624,7	99,78	5558,9	100,54
Mittel				5529,1	

Mittel H_2SO_4 (verd.) 5637,1
„ H_2SO_4 (conc.) 5630,8
„ SO_2 (Gas) 5611,6

19. Harnack's Eiweiss.

Das Präparat wurde genau nach Harnack's[1]) Angaben von Dr. Grübler angefertigt. Es war völlig frei von Asche, enthielt aber, worauf schon von Werigo[2]) hingewiesen ist, deutliche Mengen von Chlorwasserstoff und zwar nach unserer Analyse sehr nahezu 1 Mol. Chlorwasserstoff auf je 1 Atom des in der Verbindung enthaltenen Schwefels. Die Chlorbestimmung wurde nach dem von Berthelot[3]) angegebenen Verfahren, durch Verbrennung in auf 24 Atm. verdichtetem Sauerstoff, bei Anwesenheit einer wässrigen Lösung von arseniger Säure, ausgeführt.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	50,85	50,53	—	50,69
Wasserstoff	6,75	6,62	—	6,68
Stickstoff	14,49	14,53	—	14,51
Schwefel	1,93	1,94	1,82	1,89
Chlor	2,56	—	—	2,56
Sauerstoff	—	—	—	23,67
				100,00

Belege.

0,3587 Grm. = 0,2180 H_2O = 0,02422 H + 0,6688 CO_2 = 0,1824 C
0,3333 Grm. = 0,1985 H_2O = 0,02206 H + 0,6176 CO_2 = 0,16844 C
1,0194 Grm. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 98,5 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1477 N
0,5878 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 62,4 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0854 N
0,9618 Grm. = 0,1354 $BaSO_4$ = 0,0186 S
1,0408 Grm. = 0,1383 $BaSO_4$ = 0,01899 S
0,9469 Grm. = 0,1340 $BaSO_4$ = 0,0184 S
0,7742 Grm. = 0,0801 AgCl = 0,0198 Cl.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9618	17,2542	15,1136	2,1406	5372,9	24,5
2	0,9469	16,4197	14,3156	2,1041	5281,3	23,9
3	1,0408 / 0,0016 N.	17,3382	15,0221	2,3161	5813,4	41,0[4])

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal	Mittel = 100
1	5348,4	5560,8	100,14
2	5257,4	5552,2	99,99
3	5772,4	5546,1	99,88

Mittel H_2SO_4 (verd.) HCl (verd.) 5553,0
„ H_2SO_4 (conc.) HCl (Gas)
„ SO_2 (Gas) HCl (Gas)

[1]) Ber. 22, 3046; [2]) Arch. d. Physiol. 48, 127.
[3]) Compt. rend. 112, 1102.
[4]) Der höhere Correctionswerth ist bedingt durch den Zusatz von 0,0016 Grm. Naphtalin, dessen Verbrennungswärme 15,4 cal. beträgt. Danach ergiebt sich die Correction für Eisen und Salpetersäure zu 41,0 — 15,4 = 25,6 cal.

20. Wolle.

Als Material diente fabrikgewaschene und gekämmte Wolle, welche von uns durch Extraction mit Aether von jeder Spur von anhängendem Fett befreit worden war.

	Elementarzusammensetzung.									Mittel
Kohlenstoff	50,02	50,37	—	—	—	—	—	—	—	50,20
Wasserstoff	6,68	6,77	—	—	—	—	—	—	—	6,72
Stickstoff	16,51	16,57	—	—	—	—	—	—	—	16,54
Schwefel	3,44	3,96	3,60	3,57	3,83	3,88	3,58	3,98	3,72	3,70
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,84
										100,00
Asche	0,43	0,44	—	—	—	—	—	—	—	0,44

Belege.

0,2167 Grm. Afr. = 0,1303 H_2O = 0,01448 H + 0,3975 CO_2 = 0,10841 C
0,2368 Grm. Afr. = 0,1444 H_2O = 0,01604 H + 0,4374 CO_2 = 0,11929 C
0,5566 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 20,4 Ccm. NaOH = 0,0919 N
0,7350 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 9,2 Ccm. NaOH = 0,1218 N
1,1333 Grm. Afr. = 0,28416 $BaSO_4$ = 0,03903 S
0,9411 Grm Afr. = 0,2715 $BaSO_4$ = 0,0373 S
0,8303 Grm. Afr. = 0,2176 $BaSO_4$ = 0,0299 S
1,0653 Grm. Afr. = 0,2770 $BaSO_4$ = 0,0380 S
0,9483 Grm. Afr. = 0,2644 $BaSO_4$ = 0,0363 S
0,9625 Grm. Afr. = 0,2715 $BaSO_4$ = 0,0373 S
1,0234 Grm. Afr. = 0,2662 $BaSO_4$ = 0,0366 S
0,9772 Grm. Afr. = 0,2832 $BaSO_4$ = 0,0389 S
0,7278 Grm. Afr. = 0,1971 $BaSO_4$ = 0,0271 S
1,0331 Grm. = 0,0044 Asche
0,8684 Grm. = 0,0038 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1333	17,6688	15,1776	2,4912	6252,9	26,4
2	0,9411	17,2987	15,2130	2,0847	5232,5	29,1
3	0,8303	17,1489	15,3190	1,8299	4593,0	18,3
4	1,0653	17,2880	14,9524	2,3356	5862,4	20,7
5	0,9483	16,6777	14,5798	2,0979	5265,7	27,5
6	0,9625	16,5476	14,4289	2,1187	5317,9	21,0
7	1,0234	16,2278	13,9645	2,2633	5680,9	23,4

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	6226,5	5494,1	99,71	5557,9	99,89
2	5203,4	5529,1	100,34	5559,2	99,99
3	4574,7	5509,7	99,99	5648,9	101,52
4	5841,7	5483,6	99,52	5491,0	98,68
5	5238,2	5523,8	100,25	—	—
6	5296,9	5503,3	99,87	—	—
7	5657,5	5528,1	100,32	—	—
Mittel	H_2SO_4 (verd.)	5510,2		5564,2	
„	H_2SO_4 (conc.)	5489,5			
„	SO_2 (Gas)	5426,1			

21. Conglutin.

Aus Lupinen, nach Ritthausen's[1]) Angaben, von Dr. Grübler dargestelltes Präparat.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	50,66	50,90	—	50,78
Wasserstoff	6,77	6,70	—	6,74
Stickstoff	17,45	17,56	—	17,51
Schwefel	0,76	0,80	0,80	0,79
Sauerstoff	—	—	—	24,18
				100,00
Asche	0,74	0,54	—	0,64

Belege.

0,2183 Grm. Afr. = 0,1330 H_2O = 0,01478 H + 0,4056 CO_2 = 0,1106 C
0,2542 Grm. Afr. = 0,1534 H_2O = 0,01704 H + 0,4744 CO_2 = 0,1294 C
0,7653 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 4,8 Ccm. NaOH = 0,1336 N
0,7759 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 3,8 Ccm. NaOH = 0,1363 N
0,8928 Grm. Afr. = 0,0495 $BaSO_4$ = 0,00680 S
0,9607 Grm. Afr. = 0,0560 $BaSO_4$ = 0,00769 S
0,9128 Grm. Afr. = 0,0530 $BaSO_4$ = 0,00728 S
0,6020 Grm. = 0,0045 Asche
0,4626 Grm. = 0,0025 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,8928	15,5712	13,6093	1,9619	4924,4	27,0
2	0,9607	15,9006	13,7951	2,1055	5284,8	27,5
3	0,9128	15,9212	13,9181	2,0031	5027,8	26,5

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	4897,4	5485,4	100,12
2	5257,3	5472,4	99,88
3	5001,3	5479,1	100,00
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5479,0	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5474,6	
„	SO_2 (Gas)	5461,2	

[1]) Die Eiweissstoffe, S. 188.

22. Hautfibroïn.

Mit diesem Namen bezeichnen wir, nach Reimer[1]), das aus thierischer Haut durch Maceration mit Wasser und Kalkmilch dargestellte, von der Epidermis und der Fleischschicht befreite Produkt, welches gegenwärtig unter den Namen Hautpulver vielfache Verwendung in der analytischen Chemie zur Abscheidung der Gerbsäuren aus ihren Lösungen findet. Ein solches von Trommsdorff dargestelltes Präparat, welches von uns vollständig entfettet wurde, diente zu unseren Bestimmungen.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	49,85	49,98	—	49,92
Wasserstoff	5,75	5,75	—	5,75
Stickstoff	18,03	17,98	—	18,01
Schwefel	0,32	0,32	0,27	0,30
Sauerstoff	—	—	—	26,02
				100,00
Asche	1,345	1,208	—	1,28

Belege.

0,1964 Grm. Afr. = 0,1018 H_2O = 0,01131 H + 0,3590 CO_2 = 0,0979 C
0,1907 Grm. Afr. = 0,0986 H_2O = 0,01096 H + 0,3495 CO_2 = 0,10485 C
0,4003 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 27,8 Ccm. NaOH = 0,0722 N
0,6123 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 13,6 Ccm. NaOH = 0,1101 N
1,0152 Grm. Afr. = 0,0237 $BaSO_4$ = 0,00325 S
1,1760 Grm. Afr. = 0,0271 $BaSO_4$ = 0,00372 S
1,0040 Grm. Afr. = 0,0197 $BaSO_4$ = 0,00270 S
0,8324 Grm. = 0,0112 Asche
0,3725 Grm. = 0,0045 Asche.

Bestimmungen des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	1,0152	17,9723	15,7886	2,1837	5481,1	31,8
2	1,1760	17,8275	15,3109	2,5166	6316,7	30,2
3	1,0040	18,0959	15,9431	2,1528	5403,5	30,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100
1	5449,3	5367,7	100,23
2	6286,5	5345,7	99,82
3	5373,2	5351,8	99,94

Mittel H_2SO_4 (verdünnt) 5355,1
„ H_2SO_4 (concentr.) 5353,4
„ SO_2 (Gas) 5348,3 für const. Volum.

[1]) Polyt. Journ. **205**, 143.

23. Pepton.

Präparat von Dr. Grübler, durch Pepsinwirkung aus Fibrin dargestellt.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	49,99	50,21	—	50,10
Wasserstoff	6,54	6,37	—	6,45
Stickstoff	16,43	16,41	—	16,42
Schwefel	1,28	1,22	1,22	1,24
Sauerstoff	—	—	—	25,79
				100,00
Asche	1,86	2,08	—	1,97

Belege.

0,2714 Grm. Afr. = 0,1598 H_2O = 0,01775 H + 0,4975 CO_2 = 0,13568 C
0,1932 Grm. Afr. = 0,1108 H_2O = 0,01231 H + 0,3557 CO_2 = 0,09701 C
0,6504 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 14,8 Ccm. NaOH = 0,1069 N
0,6057 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 17,6 Ccm. NaOH = 0,0994 N
0,9930 Grm. Afr. = 0,0924 $BaSO_4$ = 0,01269 S
0,9661 Grm. Afr. = 0,0855 $BaSO_4$ = 0,01174 S
0,9723 Grm. Afr. = 0,0864 $BaSO_4$ = 0,01187 S
0,4501 Grm. = 0,0084 Asche
0,3457 Grm. = 0,0072 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	0,9930	17,4441	15,3354	2,1087	5292,8	23,1
2	0,9661	17,5152	15,4682	2,0470	5138,0	23,9
3	0,9723	17,5890	15,5279	2,0611	5173,4	24,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal	Mittel = 100
1	5269,7	5306,8	100,15
2	5114,1	5293,5	99,90
3	5149,3	5296,0	99,95
Mittel	H_2SO_4 (verdünnt)	5298,8	
„	H_2SO_4 (concentr.)	5291,9	
„	SO_2 (Gas)	5270,9	

24. Chondrin.

Präparat von Dr. Grübler, dargestellt durch anhaltendes Kochen von elastischen und sehnigen Faserknorpeln mit Wasser und Fällung der Flüssigkeit mit Essigsäure, Entwässern mit Alkohol und Entfettung mit Aether.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	49,24	49,04	—	49,14
Wasserstoff	6,74	6,60	—	6,67
Stickstoff	15,44	15,29	—	15,37
Schwefel	1,27	1,29	1,22	1,26
Sauerstoff	—	—	—	27,56
				100,00
Asche	0,75	0,53	—	0,64

Belege.

0,3032 Grm. Afr. = 0,1840 H_2O = 0,02044 H + 0,5475 CO_2 = 0,14932 C
0,27275 Grm. Afr. = 0,1621 H_2O = 0,01801 H + 0,4905 CO_2 = 0,13377 C
0,5847 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 21,0 Ccm. NaOH = 0,0903 N
0,3289 Grm. Afr. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 36,0 Ccm. NaOH = 0,0503 N
0,9834 Grm. Afr. = 0,0910 $BaSO_4$ = 0,01250 S
0,9285 Grm. Afr. = 0,0874 $BaSO_4$ = 0,01200 S
0,9870 Grm. Afr. = 0,0874 $BaSO_4$ = 0,01200 S
0,5581 Grm. = 0,0042 Asche
0,5328 Grm. = 0,0028 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschefrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9834	16,0157	13,9932	2,0225	5076,5	24,0
2	0,9285	15,7218	13,8238	1,8980	4764,0	23,2
3	0,9870	16,8096	14,7747	2,0349	5107,6	25,5

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	5052,5	5137,8	100,14	5335,6	99,87
2	4740,8	5105,1	99,50	5350,8	100,16
3	5082,1	5149,0	100,36	5340,7	99,97
Mittel	H_2SO_4 (verd.)	5130,6		5342,4	
„	H_2SO_4 (conc.)	5123,6			
„	SO_2 (Gas)	5102,2			

25. Osseïn.

Präparat von Dr. Grübler, dargestellt durch Behandeln von Knochen mit verdünnter Salzsäure, Waschen, Entwässern und Entfetten des Knorpels auf gewöhnliche Weise.

Elementarzusammensetzung.

				Mittel
Kohlenstoff	48,45	48,81	—	48,63
Wasserstoff	6,56	6,73	—	6,64
Stickstoff	16,27	16,40	—	16,34
Schwefel	0,99	0,96	0,89	0,95
Sauerstoff	—	—	—	27,44
				100,00
Asche	1,34	0,95	—	1,15

Belege.

0,2833 Grm. Afr. = 0,1672 H_2O = 0,01858 H + 0,5033 CO_2 = 0,13726 C
0,3371 Grm. Afr. = 0,2044 H_2O = 0,02271 H + 0,6034 CO_2 = 0,16456 C
0,4468 Grm. Afr. = 30,0 Ccm. H_2SO_4 — 27,6 Ccm. NaOH = 0,0727 N
0,7904 Grm. Afr. = 40,0 Ccm. H_2SO_4 — 67,0 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1297 N
0,9330 Grm. Afr. = 0,0670 $BaSO_4$ = 0,0092 S
0,9401 Grm. Afr. = 0,0660 $BaSO_4$ = 0,00906 S
0,9309 Grm. Afr. = 0,0604 $BaSO_4$ = 0,00829 S
0,3877 Grm. = 0,0052 Asche
0,5247 Grm. = 0,0050 Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9330	15,4967	13,6066	1,8901	4744,2	28,4
2	0,9401	15,9814	14,0902	1,8912	4746,9	26,8
3	0,9309	16,5306	14,6492	1,8814	4722,3	26,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	4715,8	5054,4	100,29	5400,5	99,82
2	4720,1	5020,8	99,62	5423,7	100,25
3	4696,0	5044,6	100,09	5406,9	99,93
Mittel	H_2SO_4 (verd.)	5039,9		5410,4	
„	H_2SO_4 (conc.)	5034,7			
„	SO_2 (Gas)	5018,6			

26. Fibroïn.

Präparat von Dr. Grübler, dargestellt nach dem Verfahren von Städeler.[1])

Elementarzusammensetzung.

Kohlenstoff	48,63
Wasserstoff	6,08
Stickstoff	18,97
Schwefel	—
Sauerstoff	26,32
	100,00

Belege.

0,2240 Grm. = 0,1225 H_2O = 0,01361 H + 0,3995 CO_2 = 0,10895 C
0,2372 Grm. = 20 Ccm. H_2SO_4 — 19,7 Ccm. NaOH = 0,0450 N.

Die von uns untersuchte Substanz enthielt weder Schwefel noch Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2510$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,8802	16,0225	14,2613	1,7612	4420,6	24,6
2	0,8852	16,3488	14,5825	1,7663	4433,4	24,3
3	0,8784	16,3010	14,5553	1,7457	4381,7	21,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	4396,0	4994,3	100,30	5123,8	100,55
2	4409,1	4980,9	100,03	5073,6	99,57
3	4360,1	4963,7	99,68	5089,8	99,88
		Mittel 4979,6		5095,7	

[1]) Ann. Chem. 111, 12.

27. Chitin.

Präparat von Dr. Grübler, nach dem von Städeler[1]) angegebenen Verfahren aus Krebspanzern dargestellt.

Elementarzusammensetzung.

			Mittel
Kohlenstoff	45,09	45,21	45,15
Wasserstoff	6,49	6,30	6,40
Stickstoff	6,87	6,84	6,86
Schwefel	—	—	—
Sauerstoff	—	—	41,59
			100,00

Belege.

0,1933 Grm. = 0,1129 H_2O = 0,01254 H + 0,3196 CO_2 = 0,08717 C
0,1783 Grm. = 0,1011 H_2O = 0,01123 H + 0,2956 CO_2 = 0,08062 C
0,5530 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 40,6 Ccm. NaOH = 0,0380 N
0,7660 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 35,2 Ccm. NaOH = 0,0524 N
Die Substanz enthielt weder Schwefel noch Asche.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$. W.[2]) cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9890	15,5129	13,6654	1,8475	4637,2	26,2
2	1,0985	15,5117	13,4617	2,0500	5125,0	27,9
3	1,0725	15,7354	13,7310	2,0044	5011,0	25,5

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	Mittel = 100	Berthelot und André cal.	Mittel = 100
1	4611,0	4662,3	100,26	4666,3	100,24
2	5097,1	4640,0	99,78	4642,2	99,81
3	4985,5	4648,5	99,96	4754,0	99,98
		Mittel 4650,3		4655	

[1]) Ann. Chem. **111**, 21.

[2]) Wasserwerth des Apparates in Bestimmung 1 = 2510; in Bestimmung 2 und 3 = 2500.

II. Derivate der Eiweissstoffe.

Uebersicht.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.	Wärmewerth nach Berthelot Cal.	
Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	75	234,6	125,9	234,9	B. u. A.
Alanin	$C_3H_7NO_2$	89	387,7	135,8	389,0	B. u. A.
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131	855,8	156,7	857,1	B. u. A.
Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	89	401,2	122,3	—	—
Hippursäure . . .	$C_9H_9NO_3$	179	1014,5	142,0	1012,9	B. u. A.
Asparaginsäure . .	$C_4H_7NO_4$	133	385,2	232,3	386,8	B. u. A.
Harnstoff	CH_4N_2O	60	152,2	79,8	151,5	B. u. P.
Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$	132	463,5	188,5	448,1	B. u. A.
Kreatin, kryst. . .	$C_4H_9N_3O_2.H_2O$	149	553,3	202,2	—	—
Kreatin, wasserfrei .	$C_4H_9N_3O_2$	131	560,0	126,5	—	—
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$	168	460,5	148,5	461,4	M.
Guanin	$C_5H_5N_5O$	151	586,6	55,9	—	—
Caffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$	194	1014,9	82,1	—	—

Wir haben hier die von Berthelot und André, Berthelot und Petit und die von Matignon ermittelten Werthe unseren Bestimmungen beigefügt. Beide Zahlenreihen stimmen mit einer Ausnahme, beim Asparagin, die später zu besprechen sein wird, so genau überein, wie möglich. Vergleiche der früher nach der Kaliumchlorat-Methode gewonnenen Werthe finden sich bei den einzelnen Verbindungen.

Glycocoll, Amidoessigsäure $\begin{matrix}CH_2(NH_2)\\ COOH\end{matrix}$ $C_2H_5NO_2$. 75.

Präparat von Trommsdorff, von uns aus Wasser umkrystallisirt.

Zur Controlle der Reinheit dient die Stickstoffbestimmung:

0,6587 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 8,8 Ccm. NaOH = 0,1229 N = 18,65 %
berechnet = 18,67 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,3510	20,5657	18,8675	1,6982	4245,5	20,3
2	1,4395	20,7888	18,9857	1,8031	4507,8	19,5
3	0,9924	17,1057	15,8528	1,2529	3132,3	18,7

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Berthelot u. André cal.	Cal.
1	4225,2	3127,5	234,6	99,95	3133,2	—
2	4494,8[1])	3122,5	234,2	99,79	3137,4	—
3	3113,6	3137,4	235,3	100,26	3130,4	—
	Mittel	3129,1	234,7 f. const. Vol.		3133,6	235,0 f. const. Vol.
			234,6 f. const Druck			234,9 f. const. Dr.

[1]) Bei dieser Bestimmung war 0,0008 Grm. Kohlenstoff abgeschieden, wofür eine Correction von 6,5 cal. angebracht wurde.

Alanin, α-Amidopropionsäure $\begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H(NH_2)\\ \dot{C}OOH\end{matrix}$ $C_3H_7NO_2$. 89.

Präparat von Trommsdorff, von uns aus Wasser umkrystallisirt, schöne Nadeln.

Zur Controlle der Reinheit dient die Stickstoffbestimmung.

0,4518 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4—28,2 Ccm. NaOH = 0,0711 N = 15,73 %
0,5207 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4—24,0 Ccm. NaOH = 0,0823 N = 15,80 %
berechnet = 15,73 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_2$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,9821 N. 0,0039	17,5944	15,8610	1,7334	4333,5	24,8 37,5
2	0,9906 N. 0,0038	17,0373	15,2851	1,7522	4380,5	24,5 36,6
3	1,0725 N. 0,0041	16,3755	14,4805	1,8950	4737,5	26,1 39,5

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Berthelot u. André cal.	Cal.
1	4271,2	4349,0	387,1	99,87	4352,8	—
2	4319,4	4360,4	388,1	100,11	4385,4	—
3	4671,9	4356,1	387,7	100,01	4374,0	—
Mittel		4355,5	387,6 f. const. Vol. 387,7 f. const. Druck		4370,7	389,0 f. const. Vol. 389,2 f. const Dr.

Leucin, α-Amidocapronsäure

CH_3
$(CH_2)_3$
$CH(NH_2)$ $C_6H_{13}NO_2$. 131.
$COOH$

Das von Trommsdorff bezogene Präparat wurde aus Wasser umkrystallisirt. Es bildete schön glänzende Blättchen, welche bei vorsichtigem Erhitzen bis zum letzten Reste sublimirbar waren, ohne dabei zu schmelzen. Beim Erhitzen im Röhrchen trat erst bei 250° Schmelzung unter Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt unseres Präparates liegt daher viel höher als gewöhnlich angegeben wird. Die Reinheit unseres Präparates wird durch das Resultat der Stickstoffbestimmung bewiesen.

0,5688 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4—87,5 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0608 N = 10,68 %
0,8072 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4—62,9 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0849 N = 10,52 %
berechnet = 10,69 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,9434 N. 0,0028	17,8940	15,4099	2,4841	6210,3	18,4 26,9
2	1,0702 N. 0,0024	18,7590	15,9444	2,8146	7036,5	28,8 23,1
3	1,0095 0,0030	18,5919	15,9363	2,6556	6639,0	28,1 28,9
4	1,0741 0,0018	18,2195	15,3992	2,8203	7050,8	28,5 17,3
5	0,9933 0,0040	18,1634	15,5454	2,6180	6545,0	27,5 38,5

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Berthelot u. André pro Grm. cal.	pro G.-M. Cal.
1	6165,0	6534,9	856,1	100,14	6526,1	—
2	6984,6	6526,4	854,9	100,01	6546,9	—
3	6582,0	6520,1	854,1	99,92	—	—
4	7005,0	6521,7	854,3	99,94	—	—
5	6479,0	6522,7	854,5	99,99	—	—
	Mittel	6525,1	854,8 f. const. Vol. 855,8 f. const. Druck		6536,5	856,1 f. const. Vol. 857,1 f. const. Dr.

Sarkosin, Methylglycocoll

$CH_2(NH.CH_3)$
$COOH$ $C_3H_7NO_2$. 89.

Schön krystallisirtes Präparat von Dr. Grübler. Schmelzpunkt bei 210° bis 212°.

Stickstoffbestimmung.

1,1826 Grm. = 50 Ccm. H_2SO_4 – 58,8 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1865 N = 15,77 %
berechnet = 15,73 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,4845 N. 0,0113	15,3313	14,4100	0,9213	2303,3	19,1 108,8
2	0,5112 N. 0,0045	16,4197	15,4737	0,9460	2365,0	19,5 43,3
3	0,6277 N. 0,0032	16,9887	15,8337	1,1550	2887,5	22,1 30,8

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	2179,5 [1])	4498,4	400,3	99,83
2	2302,2	4503,5	400,8	99,95
3	2834,6	4515,8	401,9	100,22
		Mittel 4505,9	401,0 für const. Volum 401,1 für const. Druck.	

[1]) Bei dieser Bestimmung war 0,0005 Grm. Kohlenstoff abgeschieden, welchem durch eine Correction von + 4,1 cal. Rechnung getragen wurde.

Hippursäure, Benzoylglycocoll

$$\begin{matrix} CH_2 . N \begin{matrix} H \\ CO . C_6H_5 \end{matrix} \\ COOH \end{matrix} \quad C_9H_9NO_3. \quad 179.$$

Von uns selbst aus Ziegenharn dargestelltes Präparat. Schöne, farb- und geruchlose Krystalle.

Stickstoffbestimmung.

0,9305 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4—27,8 Ccm. NaOH = 0,0722 N = 7,76 %
berechnet = 7,82 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1197	18,1438	15,5969	2,5469	6367,3	22,5
2	1,0076	18,1047	15,8118	2,2929	5732,3	21,9
3	1,0179	17,3905	15,0727	2,3178	5794,5	22,1

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Berthelot u. André cal.	Cal.
1	6344,8	5666,5	1014,3	99,97	5688,9	—
2	5710,4	5667,3	1014,4	99,98	5646,8	—
3	5772,4	5670,8	1015,1	100,05	5642,2	—

Mittel 5668,2 1014,6 f. const. Vol. 5659,3 1013,0 f. const. Vol.
1014,5 f. const. Dr. 1012,9 f. const. Dr.
Bestimmung mit Kaliumchlorat 5642 1009,9 f. const. Dr.

Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure

$CH(NH_2).COOH$
$CH_2.COOH$ $C_4H_7NO_4$. 133.

Präparat von Trommsdorff.

Stickstoffbestimmung.

1,3238 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 5,5 Ccm. Na_2CO_3 = 0,1410 N = 10,65 %
0,7727 Grm. = 30 Ccm. H_2SO_4 — 65,6 Ccm. Na_2CO_3 = 0,0823 N = 10,65 %
berechnet = 10,52 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,9659	16,9454	15,8213	1,1241	2810,3	16,3
2	1,0835 N. 0,0072	17,4053	16,1146	1,2907	3226,8	16,9 69,3
3	1,0874 N. 0,0036	17,3912	16,1063	1,2849	3212,3	17,7 34,7

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Berthelot u. André pro Grm. cal.	Berthelot u. André pro G.-M. Cal.
1	2794,0	2892,6	384,7	99,79	2911,6	—
2	3140,6	2898,5	385,5	99,98	2914,6	—
3	3159,9	2905,9	386,5	100,24	2907,2	—
Mittel		2899,0	385,6 f. const. Vol. 385,2 f. const. Dr.		2911,1	387,2 f. const. Vol. 386,8 f. const. Dr.

Harnstoff, Carbamid $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ CH_4N_2O. 60.

Von uns mehrfach umkrystallisirtes Präparat.

Stickstoffbestimmung.

0,6285 Grm. = 100 Ccm. H_2SO_4 — 73,0 NaOH = 0,2931 N = 46,63 %
0,8995 Grm. = 100 Ccm. H_2SO_4 — 25,6 NaOH = 0,4196 N = 46,65 %
berechnet = 46,67 %.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,5586	16,9353	15,3476	1,5877	3969,3	20,7
2	1,1061	16,7061	15,5427	1,1634	2908,5	18,0
	N. 0,0072	—	—	—	—	69,3

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Berthelot u. Petit[1]) pro Grm. cal.	pro G.-M. Cal.
1	3948,6	2533,4	152,0	100,34	2526,5	—
2	2821,2	2550,5	153,0	99,66	2533,8	—
	—	—	—	—	2530,1	—
	Mittel	2541,9	152,5 f. const. Vol.		2530,1	151,8 f. const. Vol.
			152,2 f. const. Druck			151,5 f. const. Dr.

Bestimmung mit Kaliumchlorat	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
nach Stohmann[2])	2465	147,9 f. const. Dr.
nach Rubner[3])	2523	151,4 f. const. Dr.

Von Rubner[4]) ist ausserdem der Wärmewerth des Harnstoffes auf nassem Wege, durch Oxydation mittelst Natriumhypobromit bestimmt und zu 2513 cal. pro Grm. oder 150,8 Cal. pro Grm.-Mol. gefunden worden. Berthelot und Petit[5]) erhielten bei Anwendung dieser Methode dagegen stets Resultate, welche um 4 % bis 10 % zu gering waren.

[1]) Ann. Chim. [6] **20**, 13.
[2]) Dies. Journ. [2] **31**, 284.
[3]) Zeitschr. f. Biol. **21**, 284. [4]) Das. S. 286.
[5]) Ann. Chim. [6] **20**, 16.

Asparagin. Monamid der Asparaginsäure

$CH(NH_2)COOH$
$CH_2 . CO . NH_2$ $C_4H_8N_2O_3$. 132.

Prachtvolle Krystalle, die durch Trocknen bei 100° vom Krystallwasser befreit wurden.

Stickstoffbestimmung.

0,9763 Grm. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 14,0 Ccm. NaOH = 0,2066 N = 21,16 %
0,3735 Grm. = 20 Ccm. H_2SO_4 — 7,0 Ccm. NaOH = 0,0789 N = 21,12 %
berechnet = 21,21 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0276	17,1766	15,7252	1,4515	3628,5	20,9
2	0,9939 N. 0,0097	18,1864	16,7522	1,4342	3585,5	21,8 93,4
3	1,0678 N. 0,0247	17,3811	15,7750	1,6061	4015,3	21,3 237,8
4	1,0639 N. 0,0028	17,7909	16,2737	1,5172	3793,0	21,3 26,9

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Berthelot u. André cal.	Cal.
1	3607,6	3510,7	463,4	99,91	3403,9	—
2	3483,3 [1])	3504,7	462,6	99,74	3398,4	—
3	3756,2	3517,7	464,3	100,11	3388,2	—
4	3748,1 [2])	3522,9	465,0	100,25	—	—
	Mittel	3514,0	463,8 f. const. Vol.		3396,8	448,4 f. const. Vol.
			463,5 f. const. Druck			448,1 f. const. Dr.

[1]) Correction + 13,0 cal. für 0,0016 abgeschiedenen Kohlenstoff.
[2]) Correction + 3,3 cal. für 0,0004 abgeschiedenen Kohlenstoff.

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 . H_2O$. 149.

Präparat von Dr. Grübler, von uns mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. Nach Bestimmung 1 und 2 wurde das Präparat nochmals umkrystallisirt und Bestimmung 3 mit den neuen Krystallen vorgenommen.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,6507	18,7453	17,7366	1,0087	2521,8	19,6
	N. 0,0089					85,7
2	0,6490	19,2816	18,2934	0,9882	2470,5	19,7
	N. 0,0040					38,5
3	0,5245	16,8874	16,0706	0,8168	2042,0	17,1
	N. 0,0081					78,0

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal	Mittel = 100
1	2416,5	3713,6	553,3	99,99
2	2412,3	3716,8	553,8	100,07
3	1946,9	3711,9	553,1	99,94
	Mittel	3714,1	553,4 f. const. Vol.	
			553,3 f. const. Druck	

Kreatin, wasserfrei $C_4H_9N_3O_2$. 131.

Das von uns gereinigte Präparat wurde durch Trocknen bei 100° entwässert.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,5673	17,0833	16,0678	1,0155	2538,8	21,1
	N. 0,0096					92,4
2	0,5083	16,4565	15,5550	0,9015	2253,8	20,8
	N. 0,0062					59,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1	2425,3	4275,2	560,0
2	2173,3	4275,6	560,1
	Mittel	4275,4	560,1 f. const. Vol.
			560,0 f. const. Druck

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$. 168.

Von uns selbst aus Schlangenexkrementen dargestelltes Präparat.

Stickstoffbestimmung.

0,7979 Grm. = 80,0 Ccm. H_2SO_4 — 46,4 Ccm. NaOH = 0,2665 N = 33,40 %
berechnet = 33,33 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9833	16,5869	15,4940	1,0929	2732,3	22,1
2	1,7113	16,7799	14,8895	1,8904	4726,0	30,9

Wärmewerth.

	d. Substanz cal.	pro Grm. cal	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100	Matignon cal.	Matignon Cal.
1	2710,2	2756,2	463,0	100,23	—	—
2	4695,1	2743,6	460,9	99,77	—	—
	Mittel 2749,9		462,0 f. const. Vol.		2754	462,7 f. const. Vol.
			460,5 f. const. Dr.			461,4 f. const. Dr.

Guanin $C_5H_5N_5O$. 151.

Präparat von Dr. Grübler.

Stickstoffbestimmung.

0,5135 Grm. = 70 Ccm. H_2SO_4 − 107,0 Ccm. Na_2CO_3 = 0,2370 N = 46,15 %
berechnet = 46,36 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,7329	17,5500	16,3993	1,1507	2876,8	30,1
2	0,8027	17,5207	16,2546	1,2661	3165,3	32,4
3	0,7498	15,7368	14,5594	1,1774	2943,5	32,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	2846,7	3884,1	586,5	99,80
2	3132,9	3902,9	589,3	100,29
3	2915,3 [1])	3888,1	587,1	99,91
		Mittel 3891,7	587,6 für const. Vol.	
			586,6 für const. Druck.	

[1]) Abscheidung von 0,0005 Grm. Kohlenstoff, dafür Correction +4,1 cal.

Caffeïn, wasserfrei $C_8H_{10}N_4O_2$. 194.

Ein schön, in langen Nadeln krystallisirtes Präparat von Schuchardt wurde von uns aus Wasser umkrystallisirt und durch Trocknen bei 120° vom Krystallwasser befreit. Zur Bestimmung 3 wurde unser gereinigtes Präparat nochmals aus Benzol krystallisirt.

Stickstoffbestimmung.

0,5330 Grm. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 34,0 Ccm. NaOH = 0,1532 N = 28,74 %
0,4563 Grm. = 50 Ccm. H_2SO_4 — 42,2 Ccm. NaOH = 0,1313 N = 28,77 %
berechnet = 28,87 %

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,2280	17,6430	15,0535	2,5895	6473,8	41,1
2	1,0190	18,8015	16,6561	2,1454	5363,5	37,8
3	1,0038	18,9748	16,8616	2,1132	5283,0	33,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	6432,7	5238,3	1016,2	100,13
2	5325,7	5226,4	1013,9	99,90
3	5249,4	5229,5	1014,5	99,96
	Mittel 5231,4		1014,9 für const. Volum 1014,6 für const. Druck.	

Aus den gewonnenen Zahlen lassen sich folgende Resultate ableiten.

1. Homologie.[1])

Die drei Amidosäuren Glycocoll, Alanin und Leucin oder Amidoessigsäure, -Propionsäure und -Capronsäure bilden eine homologe Reihe, deren Glieder in ihren Wärmewerthen sich folgendermassen unterscheiden.

[1]) Ein bis dahin noch nicht beobachteter Werth einer homologen Reihe ist kürzlich von Louguinine (Ann. Chim. [6] **23**, 213) angeführt worden:

Amidoessigsäure	$C_2H_5NO_2$	234,6	153,1 Cal.
Amidopropionsäure	$C_3H_7NO_2$	387,7	156,0 Cal. × 3.
Amidocapronsäure	$C_6H_{13}NO_2$	855,8	

Fast genau gleiche Werthe ergeben sich bei Vergleichung der von Berthelot und André ermittelten Zahlen:

Amidoessigsäure	$C_2H_5NO_2$	234,9	154,1 Cal.
Amidopropionsäure	$C_3H_7NO_2$	389,0	156,0 Cal. × 3.
Amidocapronsäure	$C_6H_{13}NO_2$	857,1	

2. Isomerie.

Im Alanin, der Amidopropionsäure, und im Sarkosin, dem Methylglycocoll, haben wir zwei Isomere $C_3H_7NO_2$, die sich dadurch unterscheiden, dass die in beiden enthaltene Methylgruppe im Alanin an ein Kohlenstoffatom, im Sarkosin an ein Stickstoffatom gebunden ist:

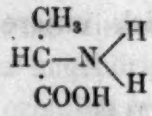
Oxyessigsäure	$C_2H_4O_3$	186,0	143,5 Cal.
Oxypropionsäure	$C_3H_6O_3$	329,5	142,5 Cal.
Oxyisobuttersäure	$C_4H_8O_3$	472,0	

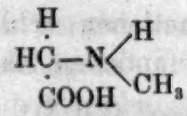
Wären diese Zahlen richtig, so wäre damit Alles, was wir über die Homologie wissen, über den Haufen geworfen. Von diesen Zahlen musste jedoch der Werth der Oxyessigsäure unser Befremden erregen, da wir für denselben 166,7 Cal. gefunden haben. Bei genauerer Nachforschung ergab sich, dass Louguinine's Beobachtungen richtig sind, die von ihm daraus abgeleitete Zahl dagegen auf einem Rechenfehler beruht. Derselbe fand als Mittelwerth von zwei annähernd übereinstimmenden Versuchsreihen pro Gramm Glycolsäure 2188,0 cal. Dies giebt aber nicht 186,0 Cal., sondern pro Molekül und constanten Druck 166,0 Cal., also in Uebereinstimmung mit unserer Zahl. Setzt man diesen Werth in die Reihe ein, so zeigt sich Folgendes:

Oxyessigsäure	166,0	163,5 Cal.
Oxypropionsäure	329,5	142,5 Cal.
Oxyisobuttersäure	472,0	

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Oxypropionsäure, wegen ihres flüssigen Aggregatzustandes, mit den beiden anderen Säuren nicht direct vergleichbar ist. Ihr Wärmewerth ist um den Betrag der Schmelzwärme höher als der der beiden anderen Säuren. Ob dieser aber hinreichend ist, um obige Anomalie zu erklären, ist fraglich. Wahrscheinlich ist der nicht direct ermittelte, sondern aus dem Milchsäure-Aethyl abgeleitete Wärmewerth etwas zu hoch. Dies wird um so wahrscheinlicher, als beim Vergleiche der Oxyessigsäure und Oxyisobuttersäure sich Zahlen ergeben, die in annähernder Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen sind. Nämlich

Oxyessigsäure	166,0	153,0 Cal. × 2.
Oxyisobuttersäure	472,0	

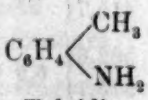

Alanin

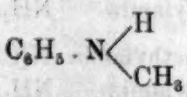

Sarkosin.

Dies bedingt einen sehr ungleichen Wärmewerth:

Alanin	387,7	13,5 Cal.
Sarkosin . . .	401,2	

Ganz analoge Verhältnisse haben wir im Toluidin und im Methylanilin:


Toluidin


Methylanilin.

Der Wärmewerth der drei Toluidine ist nach Petit[1]:

o-Toluidin	964,7 Cal.
m-Toluidin	965,6 Cal.
p-Toluidin	958,8 Cal.
Mittel	963,0 Cal.

Vergleichen wir den Mittelwerth der Toluidine mit dem des Methylanilins so ergiebt sich:

Toluidin	963,0	11,0 Cal.
Methylanilin . . .	974,0	

Es findet daher vollständige Uebereinstimmung statt.

Hieraus folgt:

Der Wärmewerth einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe liegt bedeutend höher, als wenn die gleiche Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

Dieses findet seine Bestätigung durch den Vergleich der Wärmewerthe des Ammoniaks und der sich von demselben ableitenden Methylamine. Während bei den homologen Verbindungen, welche durch Anlagerung einer CH_3-Gruppe an ein Kohlenstoffatom, unter Ersatz eines Wasserstoffatoms gebildet werden, ein durchschnittlicher Wärmezuwachs von 156—157 Cal. erfolgt, so ergiebt sich bei den Aminen, unter Zugrundelegung von Thomsen's Bestimmungen, Folgendes:

Ammoniak	NH_3 . . .	90,6	167,7 Cal.
Methylamin	CH_5N . .	258,3	162,2 Cal.
Dimethylamin	C_2H_7N . .	420,5	162,1 Cal.
Trimethylamin	C_3H_9N . .	582,6	

[1]) Compt. rend. **107**, 266.

Diesen Reactionen schliessen sich unsere für Glycocoll und Sarkosin gefundenen Zahlen an:

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	234,6	166,6 Cal.
Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	401,2	

In ganz gleichem Sinne zeigt sich dasselbe Verhalten bei den isomeren Aminen, deren Werthe gleichfalls Thomsen's Bestimmungen entnommen sind:

Dimethylamin	$NH(CH_3)_2$	420,5	4,8 Cal.
Aethylamin	$NH_2(C_2H_5)$	415,7	
Trimethylamin	$N(CH_3)_3$	582,6	6,9 Cal.
Propylamin	$NH_2(C_3H_7)$	575,7	
Diäthylamin	$NH(C_2H_5)_2$	734,5	9,1 Cal.
Isobutylamin	$NH_2(C_4H_9)$	725,4	

Wenn auch hier die Differenzen nicht so gross sind, wie bei den obigen Verbindungen, so liegen sie doch ausnahmslos in gleicher Richtung, und mehr kann man von Thomsen's Bestimmungen, bei denen sein Universalbrenner ins Spiel kommt, nicht erwarten.

3. Bildung der Amidosäuren aus den normalen Säuren.

In Abhandlung XII[1]) haben wir mehrere der höheren Glieder der Fettsäurereihe von neuem untersucht und dabei Werthe gefunden, welche sicherer als bisher das gleichmässige Ansteigen des Wärmewerthes in der homologen Reihe nachweisen, nämlich:

Essigsäure (fest)	$C_2H_4O_2$	206,2	156,56 Cal. × 10
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	1771,8	157,05 Cal. × 2
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	2085,9	156,55 Cal. × 8
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	3338,3	

Unter Benutzung des Mittelwerthes dieser Zahlen, 156,6 Cal., lassen sich die Werthe der übrigen Glieder der Reihe durch Interpolation einführen. Wir erhalten daher:

Essigsäure (fest)	206,2 Cal.
Propionsäure (fest)	362,4 Cal.
Capronsäure	832,6 Cal.

[1]) Dies. Journ. 42, 361.

Diese Werthe dienen uns zur Vergleichung der Bildungswärme der drei zugehörigen Amidosäuren.

Hiernach erhalten wir folgende Beziehungen zwischen den Säuren und den Amidosäuren:

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$.	234,6	28,4 Cal.
Essigsäure	C_2H_4O . .	206,2	
Alanin	$C_3H_7NO_2$.	387,7	25,3 Cal.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$ . .	362,4	
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$.	855,8	23,2 Cal.
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$ . .	832,6	
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$.	385,2	28,4 Cal.
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$ . .	356,8	

Unter Zugrundelegung der von Berthelot und André gefundenen Werthe:

Glycocoll	234,9	28,7 Cal.
Essigsäure	206,2	
Alanin	389,0	26,6 Cal.
Propionsäure	362,4	
Leucin	857,1	24,5 Cal.
Capronsäure	832,6	
Asparaginsäure . . .	386,8	30,0 Cal.
Bernsteinsäure . . .	356,8	

Im Durchschnitt dieser acht Beobachtungen unterscheiden sich daher die Amidosäuren um einen um 26,9 Cal. höheren Wärmewerth von den dazu gehörenden Säuren.

Oder: die Vertretung eines Wasserstoffatomes in einer CH_2-Gruppe durch NH_2 bedingt eine Erhöhung des Wärmewerthes um 26,9 Cal.

4. Bildung der Säureamide.

Bei dem Asparagin, dem Amid der Asparaginsäure, weichen unsere Bestimmungen von denen von Berthelot und André so weit ab, dass sich bei der Vergleichung dieses Amides mit der zugehörigen Säure weit aus einander gehende Werthe ergeben. Wir finden:

Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$.	463,5	78,3 Cal.
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$.	385,2	

Nach Berthelot und André:

Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$.	448,1	61,3 Cal.
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$.	386,8	

Da die beiderseits für Asparaginsäure gefundenen Werthe innerhalb der Beobachtungsfehler gleich sind, so muss von den beiden für Asparagin gefundenen Zahlen eine falsch sein. Auf welche der beiden Zahlen dieses zutrifft, ergiebt sich aus dem Studium der Bildungswärmen anderer Amide. Es liegen für diesen Zweck verwerthbare Beobachtungen von Berthelot und Fogh[1]) vor. Nach denselben ergeben sich folgende Beziehungen:

Acetamid	C_2H_5NO . .	288,1	81,9 Cal.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$ . .	206,2	
Propionamid	C_3H_7NO .	436,0	73,6 Cal.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$ . .	362,4	
Benzamid	C_7H_7NO . .	852,3	80,6 Cal.
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . .	771,7	

Bei der Uebereinstimmung, welche diese Reactionen mit unseren Zahlen zeigen, müssen wir den von uns für Asparagin gefundenen Werth als den richtigeren betrachten.

Nehmen wir den Mittelwerth der vier gültigen Beobachtungen, so ergiebt sich als allgemeine Regel:

Der Wärmewerth eines Säureamides liegt um 78,6 Cal. höher als der der zugehörigen Säure, oder:

Bei Vertretung des Hydroxyls in der COOH-Gruppe durch NH_2 wird der Wärmewerth um 78,6 Cal. erhöhet.

5. Bildung der Hippursäure.

Der thermische Vorgang bei der Bildung der Hippursäure aus Glycocoll und Benzoësäure ergiebt sich aus der Vergleichung des Wärmewerthes des Glycocolls und der Benzoësäure einerseits und der Hippursäure andererseits. Dasselbe gestaltet sich nach unseren und nach Berthelot und André's Bestimmungen folgendermassen:

---

[1]) Ann. Chim. [6] 22, 18.

			Berthelot u. André
Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	234,6	234,9
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	771,7	773,0[1])
		1006,3	1007,9
Hippursäure	$C_9H_9NO_3$ . . .	1014,5	1012,9

Der Process verläuft daher nach der Gleichung:

$$C_2H_5NO_2 + C_7H_6O_2 = C_9H_9NO_3 + H_2O \quad . \; . \; . \quad -8{,}2 \text{ Cal.},$$

oder nach Berthelot und André:

$$C_2H_5NO_2 + C_7H_6O_2 = C_9H_9NO_3 + H_2O \quad . \; . \; . \quad -5{,}0 \text{ Cal.},$$

in beiden Fällen also endotherm, woraus aber folgt, dass die Bildung der Hippursäure aus den Stoffen, von welchen sie sich ableitet, nie durch directe Vereinigung ohne weitere Kraftzufuhr erfolgen kann.

Bei der Ausscheidung von Hippursäure findet daher ein sehr grosser Kraftverlust statt. Nehmen wir auch an, dass von den Bestandtheilen der Hippursäure nur das Glycocoll aus dem Eiweisse abgespalten werde, so kann 1 Grm. Eiweiss von 16 % Stickstoff 0,857 Grm. Glycocoll liefern. Der Wärmewerth dieser Menge beträgt $3129{,}1 \cdot 0{,}857 = 2681{,}6$ cal. Dazu kommt noch die Menge der Kraft, welche zur Bildung der Hippursäure zugeführt werden muss, und diese beträgt $\frac{8200 \cdot 0{,}857}{75} = 93{,}7$ cal. Nimmt man an, dass diese Energiemenge ebenfalls dem Spannkraftvorrathe des Eiweisses entnommen wird, so verliert 1 Grm. Eiweiss $2681{,}6 + 93{,}7 = 2775{,}3$ cal. Es reducirt sich daher der Wärmewerth des Eiweisses durch die blosse Abspaltung des Glycocolls auf:

$$5711 - 2681{,}6 = 3029{,}4 \text{ cal.}$$

und bei der Umbildung des Glycocolls zu Hippursäure, auf:

$$5711 - 2775{,}5 = 2935{,}7 \text{ cal.}$$

Während daher der Antheil des Eiweisses, welcher geradeauf zu Harnstoff zerfällt, nach Obigem (S. 351) eine Verwerthung von 84,4 % seines Energiegehaltes erfährt, werden von dem zu Glycocoll zerfallenden Antheil des Eiweisses nur 51,4 % verwerthet.

[1]) Mittel der Bestimmungen von Berthelot und Louguinine: 771,6 Cal. und von Berthelot und Recoura: 774,4 Cal. (Ann. Chim. [6] 13, 330, 313.)

6. Bildung des Harnstoffs und Wärmewerth der Kohlensäure $CO(OH)_2$.

Die Verbrennungswärme des Harnstoffs ist 152,2 Cal., demnach seine Bildungswärme aus den Elementen 79,8 Cal.

Die Verbrennungswärme des Ammoniaks ist nach Berthelot 91,3 Cal., demnach seine Bildungswärme 12,2 Cal.

Die Bildungswärme der Kohlensäure ist 94 Cal., die des Wassers 69 Cal.

Die Bildung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak wird demnach:

$$CO_2 + 2NH_3 = CH_4N_2O + H_2O \ldots -30{,}4 \text{ Cal.}$$

Kohlensäure und Ammoniak können sich daher nie direct zu Harnstoff verbinden, dagegen zeigt die Umkehrung der Gleichung, dass der geringste Anstoss genügen muss, um Harnstoff unter Assimilation der Elemente des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen.

Es ist oben bei der Bildung der Amide gezeigt, dass die Amide der einbasischen Säuren einen um 76,8 Cal. höheren Wärmewerth besitzen, als die zugehörenden Säuren. Unter der Voraussetzung, dass das Gleiche für die zweibasischen Säuren und speciell für die Kohlensäure gelte, würde sich hiernach der Wärmewerth der fest gedachten Kohlensäure $CO(OH)_2$ aus dem Harnstoffe ableiten lassen und derselbe würde sich ergeben zu $152{,}2 - 76{,}8 \cdot 2 = -5{,}0$ Cal., woraus die Unbeständigkeit der Verbindung sich von selbst ergiebt.

Louguinine[1]) leitete aus der Verbrennungswärme des Kohlensäurediäthyls den Wärmewerth — 10,75 Cal., und aus der des Kohlensäuredimethyls den Wärmewerth —4,3 Cal. für die Kohlensäure ab.

7. Caffeïn und Harnsäure.

Wir haben das Caffeïn in unsere Untersuchung gezogen, um aus dessen Wärmewerth den des so schwer zugängigen Xanthins ableiten zu können. Das Caffeïn ist Trimethylxanthin, zwischen beiden steht als Dimethylxanthin das Theobromin. Sowohl im Caffeïn, wie im Theobromin sind

[1]) Ann. Chim. [6] 8, 133.

die CH_3-Gruppen an Stickstoffatome gebunden und haben daher denselben Werth wie im Sarkosin. Vergleichen wir Glycocoll und Sarkosin, so kommt nach S. 394 der an Stickstoff gebundenen CH_3-Gruppe der Werth von 166,6 Cal. zu.

Hiernach würde der Werth der Körper der Xanthingruppe sich folgendermassen gestalten:

Caffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$	1014,9 Cal.
Theobromin	$C_7H_8N_4O_2$	848,3 Cal.
Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$	515,1 Cal.

Und dementsprechend würde der Uebergang vom Xanthin zur Harnsäure folgenden Werth haben:

Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$	515,1 Cal.	54,6 Cal.
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$	460,5 Cal.	

Leipzig, im August 1891.

Bemerkung zu der Abhandlung von Ad. Claus: „Ueber die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureester mit Zink“;

von

Arthur Michael.

Hr. Claus behauptet in der obigen Kritik[1]), dass Schulthess und ich[2]) die Resultate der Untersuchung von ihm und Tenner[3]) über die Einwirkung von Zink auf Dibrombernsteinsäureäther „im Allgemeinen wie im Einzelnen durchaus bestätigen müssen“, und glaubt ferner die Annahme der Bildung von zinkhaltigen organischen Verbindungen bei dieser Reaction aufrecht halten zu sollen. Ich bin deshalb veranlasst, den Sachverhalt dieser Reaction nochmals zu besprechen, da durch Schweigen meinerseits solche Behauptungen vielleicht als richtig angenommen werden.

---

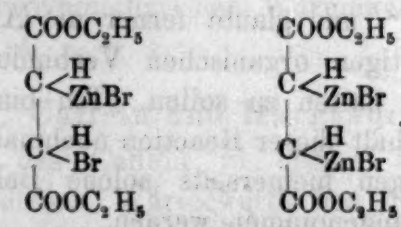
[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 110. [2]) Das. **43**, 587.

[3]) Die Dissertation des Hrn. Tenner steht mir nicht zur Verfügung, ich kann daher die Arbeit von Claus und Tenner nur aus der Abhandlung in den Berichten beurtheilen.

Claus und Tenner geben an, dass Zink auf eine Mischung von Dibrombernsteinsäureäther und Bromäthyl „schon in der Kälte unter starker Erhitzung“ lebhaft einwirkt, während Schulthess und ich bewiesen, dass bei Anwendung trockner Substanzen absolut keine Einwirkung in der Kälte stattfindet. Die genannten Chemiker analysirten ferner die von verschiedenen Darstellungen herrührenden Produkte und fanden, dass der Bromgehalt zwischen 16 % und 36 %, und der Zinkgehalt von 12 % bis zu 17 % schwankten, während Schulthess und ich Brom- und Zinkbestimmungen erhielten, die mit den nach der Theorie von einer Mischung gleicher Moleküle Zinkbromid und Fumarsäureäther verlangten gut stimmten.

Warum wir solche Unterschiede als eine Bestätigung „im Einzelnen durchaus“ auffassen „müssen“, muss ich dahingestellt lassen.

Wenn unsere Erfahrungen über den thatsächlichen Verlauf der Reaction von denen von Claus und Tenner schon bedeutend abweichen, so gehen die Ansichten über die Deutung derselben noch viel mehr auseinander. Diese Chemiker[1]) geben folgende Erklärung: „Nach den Analysen, welche Hr. Tenner mit von verschiedenen Darstellungen herrührendem Material ausgeführt hat, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in diesem Produkt ein Gemisch von wesentlich zwei — je nach den Umständen in verschiedenen Mengenverhältnissen sich bildenden Zinkverbindungen vorliegt, die sich einfach derart ableiten, dass sich in das Molekül des Bibrombernsteinsäureäthers zwischen Kohlenstoff und Brom einmal oder zweimal Zink eingeschoben hat, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:



Hiermit hat Claus die Existenz von zwei beständigen zinkhaltigen Derivaten der Brombernstein- und Bernsteinsäureäther behauptet, die nach weiteren Angaben durch Behandlung

[1]) Ber. 1882, 1847.

mit Wasserdampf den Fumarsäureäther, und durch Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure die Fumarsäure liefern sollen.

Welche Beweise geben nun Claus und Tenner für eine derartige Auffassung? Sie versuchten nach bekannter Analogie das ZnBr durch Aethyl zu ersetzen, und erhielten nur negative Resultate! Der Beweis liegt daher, wie sie selbst angeben, nur in ihren Brom- und Zinkbestimmungen, von welchen sie berichten:[1]) „Gefunden wurden nämlich bei verschiedenen Brom- und Zinkbestimmungen: der Bromgehalt schwankend zwischen 16 % und 36 %, der Zinkgehalt von 12 % bis zu 17 %."

Nun muss ich gestehen, dass Analysen, die „zwischen 16 % und 36 %" schwanken, eher geeignet sind, Misstrauen zu erwecken, als die Constitution von Körpern zu beweisen, selbst wenn man der ganz ungerechtfertigten Annahme zustimmen wollte: „Nach den Analysen kann es keinem Zweifel unterliegen", wenn es sich um eine Reaction wie die vorliegende handelt. Welche Beweiskraft z. B. giebt Claus der Analyse, die 16 % Brom ergab, während der geringste Bromgehalt von seinen hypothetischen Zinkverbindungen 34 % ist? Oder, wie wird die Bildung des Fumarsäureäthers aus seiner Dizinkverbindung durch Wasserdampf erklärt, da dieser Aether doch „wie es scheint in quantitativer Ausbeute"[2]) aus seinem Gemisch gewonnen wird?[3]) Aber, wie kann der Fumarsäureäther quantitativ aus unbestimmten Gemischen entstehen, deren Bromgehalt zwischen 16 % und 36 % schwankte?

In meinem Aufsatz habe ich angegeben, dass zinkhaltige Verbindungen von der Constitution, wie Claus sie annimmt, nach bekannter Analogie mit Wasserdampf Bromhydroxybernsteinsäure- und Weinsteinsäureäther liefern sollten. Mit diesen Angaben habe ich einen Fehler begangen, den ich gern zugestehe; aber dieser Irrthum ändert nicht im geringsten meine

[1]) Ber. 1882, 1847. [2]) Das. S. 1848.

[3]) Ich will versuchen, die Bildung des Fumarsäureäthers aus dem „Dizinkobibrombernsteinsäureäther" von Claus durch eine Gleichung darzustellen:

$$\begin{matrix} CHZnBr-COOC_2H_5 \\ | \\ CHZnBr-COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH-COOC_2H_5 \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{matrix} + Zn_2Br_2.$$

Es wäre gewiss interessant, wenn Hr. Claus aus den Zersetzungsprodukten seiner Zinkverbindungen mit Wasser ein neues Zinkbromid isolirte!

frühere Bemerkung, dass Claus die Entstehung des Fumarsäureäthers nicht genügend berücksichtigt habe. Die Bildung der Claus'schen Körper soll „in Analogie zur Bildung von Jodzinkäthyl“[1]) sein, und da diese Verbindung, mit Wasser zusammengebracht, äusserst heftig unter Entstehung von Aethan sich zersetzt, so sollten die Claus'schen Verbindungen Brombernstein- resp. Bernsteinsäureäther liefern und nicht Fumarsäureäther. Aber selbst die Analogie mit der Jodzinkäthylreaction ist eine scheinbare, da Zink auf Dibrombernsteinsäureäther nur in Gegenwart von Wasser in der Kälte einwirkt, und wie soll ein Analogon des Jodzinkäthyls in Gegenwart von Wasser sich bilden und bestehen können?

In seiner Kritik erwähnt Claus die Dizinkverbindung nicht! Ist es möglich, dass Schulthess und ich „die factischen Resultate“, die er und Tenner erhalten haben, doch nicht „im Einzelnen durchaus bestätigen müssen?“ Es soll nun der Fumarsäureäther aus dem „intermediären Zinkobibrombernsteinsäureäther“ entstehen, welcher sich unter den geeigneten Umständen leicht spaltet in „Zinkbromid und Fumarsäureester.“ Es wird weiter behauptet[2]), Schulthess und ich hätten angenommen, dass Zink „gleich auf einmal die beiden Bromatome der organischen Verbindung entzieht, unter Bildung von Zinkbromid und von demselben Fumarsäureester.“ Diese Angaben rühren sämmtlich allein von Hrn. Claus selbst her, da Schulthess und ich niemals die Existenz eines zweiten Fumarsäureäthers behauptet haben; auch haben wir keine Vorstellung ausgesprochen, in welcher Weise Zink das Brom dem Dibrombernsteinsäureäther entzieht. Wir haben nur angegeben, dass Zink auf Dibrombernsteinsäureäther unter Bildung von Zinkbromid und Fumarsäureäther einwirkt.

Claus[3]) meint ferner: „Speciell in dem vorliegenden Fall aber wird, wenn man einen Analogieschluss ziehen will, die Vorliebe in Betracht zu ziehen sein, mit welcher im Allgemeinen die Bromderivate der Bernsteinsäure Bromwasserstoff abzuspalten und die entsprechenden Fumarsäurederivate zu erzeugen pflegen“ und giebt als Beispiel die Bildung von der „sogenannten“ Brommaleïnsäure aus

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 110. [2]) Das. S. 110. [3]) Das. S. 112.

dibrombernsteinsaurem Baryum. Selbst wenn man zugestehen würde, dass diese Reaction irgend welche Analogie zeigt mit der Entstehung von Fumarsäureäther aus „Zinkobibrombernsteinsäureester" durch Schütteln mit wenig kaltem Wasser, so scheint es mir „nach dieser bekannten Analogie ganz plausibel",[1]) dass der Maleïnsäureäther und nicht der Fumarsäureäther dabei entstehen sollte. Wenn man aber eine Analogie durchaus haben will, so wäre folgendes Beispiel viel näher liegend. Hätte man eine Flüssigkeit, deren Bromgehalt zwischen 16 % und 36 % schwankte und fände, dass wenn man sie mit etwas kaltem Wasser schüttelte, die Ausscheidung von einem Säureäther und einer wässrigen Lösung von Bromwasserstoff erfolgt, so würde man aus diesem Versuch wohl nicht daran denken, den Schluss zu ziehen, dass der Bromwasserstoff vor der Behandlung mit Wasser chemisch mit dem Säureäther verbunden wäre. Wenn Hr. Claus ein gebromtes Derivat der Bernsteinsäure kennt, das durch blosses Schütteln mit wenig kaltem Wasser Bromwasserstoff abgiebt, um in ein Fumarsäurederivat überzugehen, so bleibt er die Veröffentlichung einer solchen Thatsache noch schuldig.

Ich muss auf das Entschiedenste behaupten, dass die Bedingungen der Reaction von Zink auf Dibrombernsteinsäureäther und die Eigenschaften des dabei erhaltenen Produktes die Anwesenheit von zinkhaltigen Derivaten von der von Claus angenommenen Constitution geradezu unmöglich machen. Dass bei solchen Halogenentziehungen aus Dibromsäureäthern derartige Verbindungen nicht entstehen, geht zur Gewissheit aus der in derselben Notiz beschriebenen Einwirkung von Zink auf $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther hervor. Bei dieser Reaction bildet sich, ganz gleich wie bei Dibrombernsteinsäureäther, ein dickes, zinkhaltiges Oel; da aber der Akrylsäureäther im Vacuum allmählich sich verflüchtigt, so hat man nur das Oel im Vacuum einige Zeit sich zu überlassen, um Zinkbromid in kleinen Oktaëdern zu bekommen.

Durch obige Auseinandersetzung ist diese Discussion meinerseits geschlossen.

Im August 1891.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 112.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

11. Ueber methylirte Dipyridyle;

von

A. Heuser und C. Stoehr.

II. Abhandlung.

In unserer ersten Abhandlung[1]) haben wir die Base beschrieben, welche gebildet wird aus α-Methylpyridin beim Behandeln mit metallischem Natrium. Dies $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyl kann auch in etwas anderer als der früher beschriebenen Weise, wenn auch gerade nicht mit besserem Erfolge, isolirt werden, indem man nach Eintragen des Reactionsproduktes in Wasser die abgeschiedene Base mit Aether aufnimmt, die ätherische Lösung über festem Kali trocknet, den Aether abdestillirt, den Gesammtrückstand in absolutem Alkohol löst und aus dieser alkoholischen Lösung das Dipicolyl mit Hülfe eines Stromes trockner, gasförmiger Salzsäure als Chlorhydrat abscheidet. Aus dem Chlorhydrat wird dann die Base mit den beschriebenen Eigenschaften in der früher angegebenen Weise gewonnen.

Zur Aufklärung ihrer Constitution wurde die Oxydation mit Permanganat ausgeführt, und so eine Monocarbonsäure erhalten, die Methyldipyridylmonocarbonsäure, wie früher bereits erwähnt worden ist. Diese Oxydationsversuche wurden nun in grösserem Maasstabe und mit reinstem Materiale wiederholt, wobei es gelang, den Process so zu leiten, dass nicht nur die eine der beiden Seitenketten (Methylgruppen) des Dipicolyls der Oxydation unterlag unter Bildung jener Monocarbonsäure, sondern dass auch die zweite Methylgruppe in Carboxyl verwandelt und so eine Dipyridyldicarbonsäure erhalten wurde, von welcher ja schon einige Isomere bekannt sind. Ausser diesen beiden Carbonsäuren, welche noch den unveränderten Dipyridylkern enthalten, konnte noch eine dritte Säure beobachtet werden, eine Pyridindicarbonsäure und zwar die Lutidinsäure,

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 429.

deren Auftreten hier als besonders beweisend erachtet werden muss für die Constitution der oxydirten Base. Hinsichtlich der Mengenverhältnisse, in welchen diese drei Produkte der Oxydation auftraten, diene als Anhaltspunkt, dass aus 20 Grm. reinsten $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyls erhalten wurden etwa 10 Grm. Methyldipyridylmonocarbonsäure, 2 Grm. Dipyridyldicarbonsäure und etwa ebensoviel Lutidinsäure, während etwa 4 Grm. unveränderte Base sich wiedergewinnen liessen.

Die Ausführung geschah in folgender Weise: Je 5 Grm. Dipicolyl wurden eingetragen in eine Lösung von 12 Grm. übermangansaurem Kali in 1200 Grm. Wasser. Dabei zeigte es sich, dass die reine Base in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach tagelangem Stehen angegriffen wird unter Abscheidung von Braunstein. Es erwies sich am günstigsten, den Oxydationsprocess bei etwa 40° verlaufen zu lassen; er nimmt dann ca. 14 Tage in Anspruch. Nach Verlauf dieser Zeit war völlige Entfärbung eingetreten. Es wurde vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat im Kohlensäurestrom eingedampft, mit Salpetersäure genau neutralisirt, der grösste Theil des salpetersauren Kalis nach weiterem Eindampfen mit Alkohol abgeschieden, aus dem alkoholischen Filtrat nach Verjagen des Alkohols mit Silbernitrat das Oxydationsprodukt gefällt und das sorgfältig ausgewaschene Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff schied sofort beim Abkühlen einen gelblichen Niederschlag ab. Neben der früher beobachteten, in heissem Wasser leicht löslichen Monocarbonsäure war demnach bei dem so geleiteten Oxydationsprocess auch eine in heissem Wasser schwer lösliche Säure entstanden, die durch Filtriren der noch heissen Lösung als ein gelbliches Krystallpulver isolirt werden konnte. Diese Substanz erwies sich als eine Dicarbonsäure und zwar als die durch Oxydation der beiden Methylgruppen des Dipicolyls entstandene

Dipyridyl-$\alpha\alpha$-dicarbonsäure,

$$\overset{\alpha}{\text{COOH}}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\overset{\alpha}{\text{COOH}}.$$

Diese Säure ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol sehr schwer löslich; auch in Eisessig löst sie sich kaum. Behufs Reinigung wird sie am besten in Ammoniak gelöst, und diese

nicht zu concentrirte wässrige Lösung des Ammoniaksalzes in der Siedehitze mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Sofort scheidet sich die Dicarbonsäure als farbloser, krystallinischer Niederschlag ab; die völlig abgekühlte Mutterlauge enthält nur noch Spuren der Säure. Wird dieser Reinigungsprocess in sehr verdünnter Lösung vorgenommen, so findet die Abscheidung der Säure langsamer statt und in Form schöner, mehrere Millimeter langer Krystallnadeln, die sehr scharf bei 247,5° schmelzen. Bis 247° bleibt die Substanz völlig unverändert, etwa $^1/_2$° höher schmilzt sie und bei noch ganz geringer weiterer Temperaturerhöhung tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser.

1. 0,3900 Grm., 8 Tage an der Luft getrocknet, verloren bei 6stündigem Erhitzen auf 120° 0,0210 Grm.

2. 0,2898 Grm., 2 Wochen an der Luft getrocknet, verloren bei je 2stündigem Erhitzen auf 115°, resp. 120° und zuletzt 130° insgesammt 0,0166 Grm.

3. 0,2518 Grm., 3 Wochen an der Luft getrocknet, verloren bei je $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 110°, resp. 125° insgesammt 0,0146 Grm.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{10}H_6N_2(COOH)_2+H_2O$:
H_2O	5,38	5,72	5,79	6,87 %.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

0,1335 Grm. lieferten 0,0440 Grm. H_2O und 0,2876 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6N_2(COOH)_2$:
C	58,77	59,01 %
H	3,59	3,27 „.

Wie alle Pyridin-α-carbonsäuren wird auch diese Dicarbonsäure in wässriger Lösung durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt. Uebergiesst man die krystallisirte Säure mit der Eisensulfatlösung, so färbt sie sich schön violett.

Unter den Salzen ist besonders das Silbersalz ausgezeichnet durch Schwerlöslichkeit und daher zur Isolirung der Säure geeignet. Es scheidet sich als farbloser, amorpher Niederschlag ab, der allmählich krystallinische Structur annimmt. Auch das Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser. Versetzt man die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit

Chlorbaryum, so scheidet sich das Salz in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln ab.

Trotz der zwei Carboxyle besitzt diese Dicarbonsäure noch basische Eigenschaften. So löst sie sich leicht in verdünnter Salpetersäure und ihre Lösung in Salzsäure liefert bei starker Concentration mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Platindoppelsalz.

Beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt tritt leicht Zerfall ein unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung einer Base, welche sich als $\gamma\gamma$-Dipyridyl erwies. Am glattesten findet dieser Zerfall statt beim Erhitzen mit Eisessig im Einschmelzrohr auf etwa 180°. Wird dann der Eisessig auf dem Wasserbade verdampft, so zeigt der krystallinische, in Wasser leicht lösliche Rückstand mit Eisenvitriol nicht mehr jene Farbenreaction der Dicarbonsäure. Zur Isolirung des Reactionsproduktes dampft man am zweckmässigsten die Lösung in Eisessig auf dem Wasserbade ein, übersättigt mit Ammoniak, bringt bei gelinder Wärme zur Trockne und nimmt den Trockenrückstand mit Ligroïn auf. Beim Verjagen dieses Lösungsmittels hinterbleibt eine blendend weisse Krystallmasse, welche am besten aus Wasser umkrystallisirt wird. Beim Abkühlen der heissen, wässrigen Lösung scheiden sich — die ganze Flüssigkeit erfüllend — lange, feine Nadeln ab, die im Exsiccator über Schwefelsäure Krystallwasser verlieren und dann bei 111°—112° schmelzen. Weidel[1]) giebt zwar den Schmelzpunkt des $\gamma\gamma$-Dipyridyls zu 114° an; ein zum directen Vergleich aus Pyridin dargestelltes Produkt zeigte indess völlige Uebereinstimmung, auch im Schmelzpunkte, mit unserem aus der Dicarbonsäure erhaltenen Körper, sowie auch namentlich hinsichtlich seines Verhaltens zu Ferrocyankalium. Die Base zeigte gegen dieses Reagens nicht das als charakteristisch bezeichnete Verhalten, wie es von Anderson[2]) für das $\gamma\gamma$-Dipyridyl aus Pyridin zuerst beschrieben, von Weidel[1]) dann bestätigt wurde. Aehnlich dem $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyl[3]) und genau wie das zum directen Vergleich

[1]) Weidel u. Russo, Wien. Mon. 3, 850.
[2]) Ann. Chem. 154, 274.
[3]) Dies. Journ. [2] 42, 434.

aus Pyridin dargestellte $\gamma\gamma$-Dipyridyl lieferte die aus der Dicarbonsäure erhaltene Base mit Ferrocyankalium eine klare, braunrothe Lösung und allmählich eben solche Abscheidung von durchsichtigen, langgestreckten, aneinander gereihten schönen sechsseitigen Täfalchen, wahrscheinlich des Ferrocyanates. Erst nach längerer Zeit treten beim Stehen an der Luft, jedenfalls in Folge des oxydirenden Einflusses derselben, grüne und blaugrüne Färbungen auf.

Zum weiteren Vergleich wurde das Spaltprodukt der Dicarbonsäure noch übergeführt in das

Platinsalz, $C_{10}H_8N_2.2HCl+PtCl_4$, welches wasserfrei krystallisirte und am schönsten sich erhalten liess bei Zusatz von Platinchlorid zu einer verdünnten, siedend heissen Lösung des Chlorhydrates in Wasser. Es scheidet sich dann beim Abkühlen rasch ab in äusserst dünnen, federförmigen oder farnkrautähnlichen Gebilden von beträchtlicher Grösse. Das Salz ist in Wasser, namentlich wenn einmal gebildet, sehr schwer löslich; in verdünnten kalten Lösungen des Chlorhydrates entsteht daher bei Zusatz von Platinchlorid sofort ein krystallinischer Niederschlag. Ein Schmelzpunkt konnte an diesem Platinsalz nicht beobachtet werden; es verkohlt und verglimmt in höherer Temperatur ohne vorher zu schmelzen.

0,1724 Grm. hinterliessen 0,0592 Grm. Pt.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_8N_2.2HCl+PtCl_4$:
Pt	34,34	34,40 %.

Das aus Pyridin dargestellte $\gamma\gamma$-Dipyridyl lieferte ganz das gleiche Platinsalz.

α-Methyldipyridyl-α-carbonsäure,

$$\overset{\alpha}{C}H_3.C_5H_3N—C_5H_3N.\overset{\alpha}{C}OOH + 5H_2O.$$

Als zweites hauptsächlichstes Produkt der Oxydation von $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyl wurde diese Monocarbonsäure erhalten, die schon früher beschrieben wurde[1]) und welche aus den Mutterlaugen der Dicarbonsäure beim Eindampfen erhalten wird. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und geht beim Erhitzen mit Eisessig auf 180° unter Abspaltung von Kohlendioxyd über in das Monomethyldipyridyl.

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 438.

Lutidinsäure,

$$C_5H_3N\begin{cases}\overset{\alpha}{COOH}\\ \underset{\gamma}{COOH}\end{cases} + H_2O.$$

In den letzten Mutterlaugen, aus welchen bereits die Dipyridyldicarbonsäure, sowie die Monomethyldipyridylcarbonsäure abgeschieden waren, fanden sich noch einige Gramm einer dritten, in Wasser ziemlich leicht löslichen Säure, welche sich als Lutidinsäure erwies, deren Isolirung und Reingewinnung aber einige Schwierigkeiten bot, verursacht durch die gleichzeitige Anwesenheit von unverändertem Dimethyldipyridyl. Letzteres giebt nämlich, wie jetzt constatirt wurde, mit Silbernitrat gleichfalls eine in Wasser unlösliche Verbindung, die neben und mit den Silbersalzen der Oxydationsprodukte niedergefallen war. Durch Abdampfen dieser letzten Mutterlaugen mit Ammoniak und vielmaliges Ausschütteln der concentrirten, stark ammoniakalischen Lösung mit Aether konnte dieses der Oxydation entgangene Dipicolyl so ziemlich vollständig entfernt werden. Eine nochmalige Darstellung des Silbersalzes, Zerlegen desselben mittelst Schwefelwasserstoff und ein mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle führte nun zur reinen Säure, die in heissem Wasser leicht löslich sich zeigte und aus der heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen in farblosen, derben, bis $^1/_2$ Cm. langen, zu Rosetten gruppirten Nadeln sich abschied. Die Säure enthielt 1 Mol. Krystallwasser, das im Exsiccator über Schwefelsäure nicht abgegeben wurde, dagegen leicht bei 100°—110°. Die getrocknete Säure nimmt ihr Krystallwasser an der Luft auch bei wochenlangem Liegen nicht wieder auf.

1. 0,2746 Grm. wurden $1^1/_4$ Stunden auf 110° erhitzt und verloren dabei 0,0262 Grm.

2. 0,2994 Grm., je 2 Stunden auf 105°, resp. 110° erhitzt verloren insgesammt 0,0302 Grm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_5H_3N(COOH)_2+H_2O$:
H_2O	9,54	10,08	9,73 %

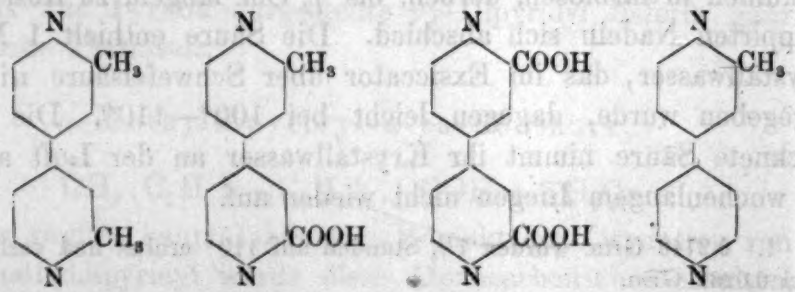
Die bei 110° getrocknete Säure gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1208 Grm. lieferten 0,2240 Grm. CO_2 und 0,0400 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_5H_3N(COOH)_2$:
C	50,49	50,29 %
H	3,64	2,99 „ .

Die Säure färbte sich in unreinem Zustande mit Eisensulfat blutroth, nach dem Umkrystallisiren rein goldgelb, mit Stich ins Rothgelbe; auch das Filter, durch welches ihre wässrige Lösung filtrirt wird, färbt sich durch die Säure roth. Wasserfrei schmilzt sie bei 232°—233° unter lebhafter Gasentwicklung; ist die Gasentwicklung beendet, so wird der Rückstand wieder fest.

Durch die Analysen und ihr ganzes Verhalten ist diese dritte der gebildeten Säuren hinreichend als Lutidinsäure charakterisirt. Bei der Oxydation des Dimethyldipyridyls mittelst Permanganat wird also zuerst die eine, dann auch die andere der beiden Seitenketten in Carboxyl verwandelt, es entsteht die Methyldipyridylmonocarbonsäure, dann die Dipyridyldicarbonsäure. Letztere unterliegt hierauf noch der weiteren Oxydation, indem der eine Pyridinkern völlig bis zum Carboxyl verbrannt wird unter Bildung von $\alpha\gamma$-Pyridindicarbonsäure. Durch das Ergebniss dieser Oxydation wird die Constitution der Base, wie sie aus α-Methylpyridin beim Behandeln mit metallischem Natrium erhalten wird, ausser Frage gestellt, desgleichen die Constitution aller daraus erhaltenen Derivate und es ergeben sich für dieselben folgende Constitutionsformeln:



Nähere Mittheilungen über die monomethylirte Base, sowie die Produkte der Reduktion müssen einer weiteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

Kiel, im August 1891.

A. Classen: Entgegnung.

Auf die Ausführungen des Hrn. R. Schneider in Bd. 44, S. 23 dieses Journals, betitelt: „Ueber das Wismuth des Handels etc.“, bemerke ich kurz Folgendes:

1. In meiner in Bd. 22. der „Berichte“ veröffentlichten Abhandlung, die Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuths betreffend, steht S. 939 wörtlich: „Die Physiker haben sich in gleicher Weise mit den magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Wismuths beschäftigt, ohne dieselben Resultate erhalten zu haben. Hr. van Aubel untersuchte nun den Einfluss der Temperatur auf den elektrischen Widerstand von Wismuthstäbchen, und benutzte zur Herstellung der letzteren metallisches Wismuth, welches von verschiedenen chemischen Fabriken (Schering, Trommsdorff u. A.[1]) als chemisch rein bezogen war. Da die für die einzelnen Metallsorten sich ergebenden Werthe stark unter sich differirten, so wurden dieselben einer chemischen und spectralanalytischen Prüfung unterworfen, welche zahlreiche Verunreinigungen (Kupfer, Eisen u. s. w.) und hauptsächlich Blei in wechselnden Mengen ergab.“

Das zu den Versuchen des Hrn. van Aubel nothwendige Metall wurde zunächst durch Hrn. Collegen Wüllner im Jahre 1888 bei einer der genannten Fabriken bestellt und ausdrücklich chemisch reines Wismuth zu wissenschaftlichen Untersuchungen verlangt.[2]) Die nachherige chemische Analyse, veranlasst durch die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung, ergab die Anwesenheit grösserer Mengen von Blei und ausserdem die bereits erwähnten Metalle. Bei Verarbeitung von etwa 500 Grm. Metall, behufs Reinigung desselben, wurden etwa 10 Grm. Chlorblei erhalten, welche der Fabrik durch Hrn. Geh.-Rath Wüllner zugestellt wurden. Eine zweite, durch Hrn. Wüllner bestellte Quantität von Wismuth purissimum, bei derselben Fabrik, enthielt ausser

[1]) Schuchardt und Marquart. Man vergleiche die bezüglichen Publicationen des Hrn. Dr. van Aubel.

[2]) Das Kilo Metall kostete ca. 50 Mark.

Blei, welches nicht bestimmt wurde, 1,56% Kupfer und 0,45% Eisen.[1])

Behufs Darstellung von reinem Metall durch Elektrolyse bezog und verarbeite ich Wismuth (gewöhnliches und purissimum) aus den erwähnten Fabriken und überzeugte mich gleichmässig von der Anwesenheit grösserer Mengen fremder Metalle.[2]) Die Unreinheit des Wismuths des Handels geht auch aus den Schmelzpunktbestimmungen, welche Hr. Dr. van Aubel im Laboratorium des Hrn. Wüllner ausführte und die ich seiner Zeit publicirte, hervor:

	Schmelzpunkt:
Wismuth purissimum von Trommsdorff . . .	271,8°
Desgl. von derselben Bezugsquelle	273°
Wismuth Trommsdorff, absolut rein	265°—266°
Wismuth Schering purissimum	269°—270°

Der Schmelzpunkt von wirklich reinem Wismuth (von mir durch Elektrolyse erhalten) liegt aber bei 264°.

Dass das Wismuth des Handels sehr verschieden und ganze Procente Beimengungen enthalten kann, ist demnach nicht nur durch die chemische Analyse, sondern auch durch den Schmelzpunkt und durch das wesentlich verschiedene elektrische Verhalten desselben erwiesen. Wenn es nun heute möglich ist, dass altrenommirte chemische Fabriken, welche unsere Laboratorien mit Chemikalien versehen, ein sehr unreines Metall als chemisch rein liefern, wie viel mehr war dies vor 40 Jahren der Fall, als Hr. Schneider die Atomgewichtsbestimmung des Wismuths vornahm. Hr. Schneider hat sich einfach des käuflichen Wismuths bedient, welches, wie aus seiner Publication hervorgeht, nicht weiter untersucht wurde. Zur Reinigung dieses Metalles hat Hr. Schneider einen Weg eingeschlagen, welcher, wie ich früher bereits ausführte, nicht einmal geeignet war, die Hauptmenge der anderen Metalle zu entfernen. Das erhaltene unreine basische Wis-

[1]) Auch das Wismuth der hiesigen Präparatensammlung, welches 1870, (wenn ich nicht irre von Marquart) bezogen wurde, sowie das der Vorrathskammer des Laboratoriums (Schuchardt) erwies sich als unrein. Das erstere enthält z. B. 0,56% Kupfer, 0,75% Blei, 1,02% Eisen.

[2]) Kieselsäure habe ich wiederholt gefunden. (Man vergl.: Schneider, dies. Journ. 44, 42.)

muthnitrat wurde zudem mit rohem verkohltem Weinstein im hessischen Tiegel reducirt, der Regulus zunächst einige Male unter Zusatz von Salpeter, dann noch mehrere Male für sich umgeschmolzen und der zuletzt erhaltene auf eine Porzellanplatte ausgegossen.[1])

2. Wenn Hr. Schneider sich zum Anwalt dritter Personen aufwirft, so habe ich keine Veranlassung, darauf einzugehen. Die von mir gegen die Marignac'sche Methode gerichteten Bedenken sind durchaus berechtigt. Wenn nach dem Dafürhalten des Hrn. Schneider meine Einwendungen der sicheren Begründung entbehren, so stehen dieser Ansicht die von Bailey und mir ausgeführten Versuche gegenüber.

Schon Lagerhjelm führte Wismuth in Sulfat über und war der Meinung, dass der Unterschied zwischen der Temperatur, welche zur Entfernung des Ueberschusses an Schwefelsäure erforderlich war und derjenigen, bei welcher das Sulfat zersetzt werde, ein sehr grosser sei. Während Marignac bei der Ueberführung von Wismuthoxyd in Metall wechselnde Mengen des ersteren anwendete, bediente derselbe sich bei Ueberführung in Sulfat gleicher Mengen von Oxyd. Ich brauche kaum daran zu erinnern, dass eine Anzahl von Analysen, unter gleichen Verhältnissen ausgeführt, gleiche Resultate liefern und dennoch falsch sein können. Hr. Schneider findet das Marignac'sche Verfahren „etwas auffallend und entgegen einem bei der Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen vielbewährten Grundsatze", beruhigt sich indess dabei, da die Marignac'sche Zahl ungefähr mit der Schneider'schen übereinstimmt. Wie Marignac selbst über die Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen denkt, geht aus dessen Aeusserung gelegentlich der Atomgewichtsbestimmung des Chlors u. s. w. hervor. Marignac sagt wörtlich: „Dieses Resultat konnte nicht als entscheidend betrachtet werden; es wäre im Allgemeinen unklug, ein Aequivalent durch eine einzige Methode bestimmen zu wollen, denn es ist unmöglich, alle Fehlerquellen vorauszusehen, womit eine Verfahrungsart behaftet sein kann.

[1]) Meine frühere Bemerkung, dass das Schneider'sche Metall Oxyd enthalten hat, ist hiernach wohl berechtigt. Es handelt sich aber nicht, wie Hr. Schneider sich ausdrückt, um eine leicht zu beseitigende „Anlaufschicht".

Ich nahm mir daher vor, das Atomgewicht des Chlors durch alle möglichen Mittel zu bestimmen."

Marignac würde hiernach seinen Versuchen kaum positiven Werth beigelegt haben, wenn nicht das Ergebniss annähernd mit dem von Schneider übereingestimmt hätte.[1])

Als Ausgangsmaterial benutzte Marignac bekanntlich basisches Wismuthnitrat von Marquart und erklärt derselbe:

J'ai pris comme point de départ le sous-azotate de bismuth pur, fourni par la maison L. Marquart de Bonn. On n'a guère à craindre, dans un tel produit, que la presence de l'arsenic et de très petits quantités d'autres metaux, qui resteront naturellement en dissolution, lors de la precipitation de l'azotate de l'eau.

Marignac nahm also (wie auch ich vor näherer Untersuchung des erhaltenen Wismuths) an, dass die in dem Präparat enthaltenen fremden Metalle beim Fällen mit Wasser in Lösung bleiben würden. Wie ich indess früher mittheilte[2]), ist diese Annahme durchaus unzutreffend, es gelingt auf diese Weise nie, reines Wismuth zu erhalten, selbst wenn man die Ausfällung unzählige Male wiederholt.

Da ich noch über eine grössere Menge ganz reinen Wismuths verfüge, so werde ich demnächst versuchen, das Atomgewicht noch nach anderer Methode zu bestimmen.

Aachen, 1. August 1891.

Zur Geschichte der Umlagerungen der Propylgruppe;

von

Oskar Widman.

In dem Hefte Nr. 15 dieses Journals (S. 150) hat M. Fileti eine Untersuchung mitgetheilt, welche zum Zweck hatte, die in meiner Abhandlung: „Ueber die Constitution des Cymols"[3]) gemachten Angaben zu controliren und die daraus gezogenen „überraschenden" Schlüsse hinsichtlich der Constitution des Cymols zu constatiren. Wie bekannt, ist Fileti dabei zu ganz demselben Resultate wie ich gelangt. Am Schluss seines Aufsatzes kommt indessen folgende Aeusserung vor: „Es liegt Widmann daher noch ob, in anderer

[1]) Marignac führte nur 6 Versuche mit annähernd gleichen Substanzmengen aus und erhielt als Mittel die Zahl 208,16 (Maximum 208,34, Minimum 207,94). Die Ueberführung von Wismuthoxyd in Metall ergab im Mittel aus 6 Versuchen 208,6 (Maximum 208,92, Minimum 208,08).

[2]) Ber. 22, 941. [3]) Das. 21, 439.

Weise diejenigen Reactionen zu erklären, in welchen sich, seinen Angaben nach, gleichzeitig ein Normal-Propylderivat und ein Isopropylderivat durch Umlagerung innerhalb der Propylgruppe bilden, wie z. B. die Nitrirung der Cumenylakrylsäure, bei welcher er ausser Paranitrozimmtsäure und o-Nitro-p-isopropylzimmtsäure auch ein Isomeres der Letzteren fand, welches er als o-Nitro-p-propylzimmtsäure angesprochen hat."

Dies veranlasst mich, auf meinen, im vorigen Jahr publicirten Aufsatz[1]): Ueber die Constitution der Cumenylpropionsäure II hinzuweisen, in welchem ich u. A. erwiesen habe, dass die „o-Nitropropylzimmtsäure" in der That nichts anderes ist, als ein eigenthümliches, in Krystallen besonderer Art krystallisirendes, constant schmelzendes, eigene Löslichkeitsverhältnisse und wenigstens im grossen Ganzen constante Zusammensetzung aufweisendes Gemisch von etwa zwei Dritteln Ortho- und einem Drittel Metanitrocumenylsäure. Mit der „o-Nitropropylzimmtsäure" sind nun selbstverständlich auch einige von mir vorher angenommene, auf der Constitution der „o-Nitropropylzimmtsäure" beruhende Fälle von Umlagerungen der Propylgruppe fortgefallen und wahrscheinlich gerade diejenigen, auf welche Fileti anspielt.

Diesen Aufsatz hat Fileti sicherlich übersehen, sowie auch eine folgende Abhandlung von mir[2]), in welcher ich beiläufig an dieselbe Sache erinnert habe.

Die letzte, von mir gemachte Zusammenstellung[3]) enthält in der That alle, meines Wissens damals noch aufrecht gehaltenen Fälle von Umlagerungen innerhalb der Cymol- und Cuminreihen. Ich glaube deshalb, dass irgend eine Unklarheit in Betreff der Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe der Cymol- und Cuminderivate nicht weiter existirt.

Ueber einige Thioderivate des o-Amidobenzamids;

von

Andrew Stewart.

(Vorläufige Mittheilung.)

o-Amidobenzamid und Allylsenföl.

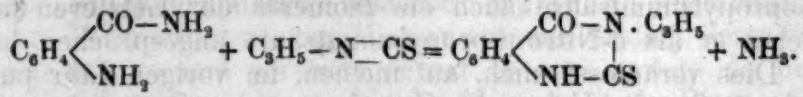
Durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle o-Amidobenzamid und Allylsenföl in Benzollösung entsteht ein Körper, welcher sich beim Erkalten aus dem Benzol in glänzenden, farblosen Tafeln abscheidet. Derselbe wurde zur Analyse aus

---

[1]) Ber. **23**, 3076. [2]) Das. **23**, 3087. [3]) Das. **24**, 454.

Alkohol umkrystallisirt. Er besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2SO$.

Die Verbindung kann dementsprechend durch Addition von Allylsenföl an o-Amidobenzamid und nachheriges Austreten von Ammoniak entstanden sein.



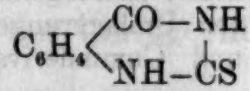
Der Körper ist in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich, leichter in den heissen Lösungsmitteln und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln und Tafeln. Er schmilzt unter Zersetzung bei 198°—199°. Er löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren in unverändertem Zustande wieder ausgefällt. Die Benzollösung fluorescirt blau.

Beim Erhitzen von o-Amidobenzamid mit Phenylsenföl unter den oben angegebenen Bedingungen entsteht ebenfalls eine farblose, in seideglänzenden Tafeln krystallisirende Verbindung.

o-Amidobenzamid und Thioharnstoff.

o-Amidobenzamid und Thioharnstoff wurden im Oelbad auf 180°—200° erhitzt. Bei ca. 115° begann Schwefelammonium zu entweichen. Zwischen 180°—200° gingen die flüssigen Körper in eine feste, gelbe Masse über, welche bei 185° so lange weiter erhitzt wurde, bis kein Schwefelammonium mehr entwich. Sie wurde nun mit Thierkohle und Alkohol gekocht.

Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung $C_8H_6N_2SO$, welche einem Monothiobenzoylenharnstoff,



entspricht.

Der Körper löst sich in Aether, Alkohol und Benzol, und schmilzt bei 280°—281°. Er krystallisirt aus Alkohol in crême-weissen Warzen. In Alkalien löst er sich und wird wieder durch Säuren gefällt.

Durch 2—3 stündiges Erhitzen dieses Körpers mit 2 Mol. CH_3J + 2 Mol. Na im Rohre bis auf ca. 130°, entstand, bei starkem Mercaptangeruch, ein schöner, farbloser, in Sechsflächenprismen krystallisirender, schwefelhaltiger Körper, welcher bei 300° noch nicht schmilzt, sondern unverändert bleibt. Er löst sich in Alkalien.

Bei Einwirkung von Thioharnstoff auf Anthranilsäure entsteht ebenfalls ein farbloser, krystallinischer Körper.

Versuche über das weitere Verhalten dieser Substanzen sind in Angriff genommen.

Leipzig, im Sept. 1891. Laborat. von A. Weddige.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

VI. Ueber die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-Amidobenzamid;

von

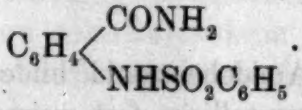
Ernst Franke.

Weddige[1]) und Körner[2]) zeigten durch ihre Arbeiten über Orthoamidobenzamid, dass Derivate desselben, in welchen ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch ein Carbonsäureradical vertreten ist, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, durch Einwirkung von Alkalien und durch Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von einem Molekül Wasser, in Anhydroverbindungen übergehen.

Es schien deshalb nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-Amidobenzamid zu studiren und zu prüfen, ob die Sulfonsäureverbindungen sich den Carbonsäurederivaten analog verhalten.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Weddige stellte ich Versuche über die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid, Methylsulfonsäurechlorid und Sulfurylchlorid auf o-Amidobenzamid an.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzamid:



Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen von 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid mit 1 Mol. o-Amidobenzamid. Das Gemisch der beiden Substanzen erwärmt sich ziemlich stark und verflüssigt sich zu einer schmierigen Masse, welche jedoch bald fest wird. Das so erhaltene Produkt riecht noch stark

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 143. [2]) Das. S. 156.

nach Benzolsulfonsäurechlorid. Zur Entfernung desselben wurde es einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und zuletzt mit warmem Wasser versetzt. Die Masse wurde sodann auf ein Filter gebracht, abgesaugt und mit warmem Wasser nachgewaschen. Zur Reindarstellung wurde der Körper aus heissem Benzol oder aus heissem Wasser umkrystallisirt. Seine Zusammensetzung wurde durch eine vollständige Analyse festgestellt.

1. 0,2928 Grm. Substanz lieferten 26 Ccm. Stickstoff bei 11° und 747 Mm. Druck, entsprechend 10,40 % N.

2. 0,1486 Grm. Substanz gaben 0,3078 Grm. Kohlensäure und 0,0562 Grm. Wasser, entsprechend 56,46 % C und 4,17 % H.

3. 0,3992 Grm. Substanz gaben 0,8258 Grm. Kohlensäure und 0,1574 Grm. Wasser = 56,41 % C und 4,38 % H.

4 0,1946 Grm. Substanz gaben 0,1670 Grm. Baryumsulfat = 11,76 % S.

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NHSO_2C_6H_5}$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{13}	156	56,52 %	—	56,46	56,41	—
H_{12}	12	4,35 „	—	4,17	4,38	—
N_2	28	10,14 „	10,40	—	—	—
S	32	11,60 „	—	—	—	11,76
O_3	48	17,39 „	—	—	—	—
	276	100,00 %.				

Das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NH_2} + C_6H_5SO_2Cl = HCl + C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NHSO_2C_6H_5}.$$

Benzolsulfon-o-Amidobenzamid bildet, aus Benzol oder heissem Wasser umkrystallisirt fast weisse Nadeln, welche bei 166°—167° schmelzen. In beiden Lösungsmitteln ist dasselbe nur äusserst schwer löslich. In kaltem Wasser und Petroläther ist es vollständig unlöslich, während es von Alkohol sehr leicht aufgenommen wird. Durch Kochen mit Wasser war den Analysen zufolge keine Anhydridbildung eingetreten; die Sulfonsäurederivate des o-Amidobenzamids verhalten sich also anders als die Carbonsäurederivate.

Darstellung des Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläthers: $C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$.

o-Amidobenzoësäureäthyläther[1]) wurde nach Kolbe durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine äthylalkoholische Lösung von Isatosäure und Zersetzen des gebildeten salzsauren Salzes mit Wasser dargestellt. Auf denselben liess ich in ätherischer Lösung Benzolsulfonsäurechlorid einwirken; dasselbe wurde unter stetem Umschütteln zugesetzt. Nach wenig Augenblicken gerieth der Aether ins Sieden, welches aufhörte, sobald die Umsetzung zwischen Benzolsulfonsäurechlorid und o-Amidobenzoësäureäthyläther vollendet war. Der Aether wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand noch einige Zeit lang im Oelbad bei 130° erhitzt und sodann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Im Filtrat schieden sich weisse, quadratische Säulen aus, deren Schmelzpunkt bei 92,5° liegt. In Wasser ist der Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther unlöslich, während er in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist.

Stickstoffbestimmung.

0,4180 Grm. Substanz lieferten bei 17° und 753 Mm. Druck 16,8 Ccm. Stickstoff = 4,62 % N.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$:	Gefunden:
N	4,59	4,62 %.

Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak sowie von alkoholischem Methylamin auf Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther.

Schliesst man Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther mit wässrigem Ammoniak im Rohr ein und erhitzt etwa sieben Stunden lang auf 140°, so erhält man das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid vom Schmelzp. 166°—167°. Mit alkoholischem Ammoniak war bei dieser Temperatur keine Umsetzung erfolgt, wohl aber bei 12 Stunden andauerndem Erhitzen auf 160°.

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 474.

Auch hier hatte sich, gleichwie beim wässrigen Ammoniak, Benzolsulfon-o-Amidobenzamid nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases} + NH_3 = C_2H_5.OH + C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Schliesst man Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther mit alkoholischem Methylamin im Rohr bei 140° ein, so erhält man einen Körper, welcher mit dem später beschriebenen Methylderivat vom Schmelzp. 114° identisch ist.

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases} + NH_2CH_3 = C_2H_5.OH + C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Salze des Benzolsulfon-o-Amidobenzamids.

Das Kaliumsalz wurde durch Vermischen molekularer Mengen alkoholischen Kalis und in Alkohol gelösten Benzolsulfon-o-Amidobenzamids dargestellt. Dasselbe krystallisirt nach Tage langem Stehen in weissen, seideglänzenden Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Salzlösungen von Schwermetallen Niederschläge, so mit Quecksilberchlorid einen weissen, unlöslichen, mit Zinnchlorür einen weissen krystallinischen; derselbe geht beim Kochen in Lösung, fällt in der Kälte jedoch wieder aus. Mit Kupfersulfat entsteht ein blaugrüner, unlöslicher Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, voluminösen Niederschlag, derselbe ist auch in der Hitze nicht löslich, verliert aber sein voluminöses Aussehen und setzt sich als feines, weisses Pulver am Boden des Gefässes ab.

0,3156 Grm. des bei 100°—105° getrockneten Silbersalzes gaben 0,0899 Grm. metallisches Silber, entsprechend 28,48 %.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}AgN_2SO_3$:	Gefunden:
Ag	28,19	28,48 %.

Um ein salzsaures Salz vom Benzolsulfon-o-Amidobenamid darzustellen, wurde dasselbe mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Analysen gaben nie übereinstimmende Resultate. Man darf daher annehmen, dass beim Kochen mit concentrirter Salzsäure das Benzolsulfon-o-Amido-

benzamid vollständige Zersetzung erleidet. Auf die Zersetzungsprodukte konnte nicht weiter eingegangen werden.

Benzolsulfon-o-Amidobenzamid bildet also kein salzsaures Salz, wie irrthümlicher Weise in einer kurzen Mittheilung von mir[1]) angegeben wurde. Durch Erhitzen von Benzolsulfon-o-Amidobenzamid und Jodmethyl ein Additionsprodukt darzustellen gelang nicht. Ebenso wenig konnte mittelst alkoholischen Kalis und Jodmethyls ein Methylderivat dargestellt werden.

Darstellung des Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamids aus Benzolsulfon-o-Amidobenzamid.

In einer vorläufigen Mittheilung beschrieb ich die Darstellungsweise des Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamids.[2]) Wie dort angegeben, entstand dasselbe durch Auflösen des Amids in Alkohol, durch Erhitzen desselben auf etwa 210°, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, sowie durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure. Das so gebildete Anhydrid krystallisirte aus Alkohol in fast weissen, bei 145°—146° schmelzenden Nadeln, selbst in heissem Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel: $C_{13}H_{10}N_2SO_2$ wie die unten angeführten Analysen beweisen.

Analysen:

1. 0,1364 Grm. Substanz gaben 0,3036 Grm. Kohlensäure und 0,0498 Grm. Wasser, entsprechend 60,70 % C und 4,03 % H.

2. 0,3844 Grm. Substanz gaben 0,8496 Grm. Kohlensäure und 0,1300 Grm. Wasser, entsprechend 60,28 % C und 3,75 % H.

3. 0,1668 Grm. Substanz lieferten 16,2 Ccm. Stickstoff bei 20° und 750 Mm. Druck = 10,95 % N.

4. 0,1566 Grm. Substanz lieferten 14,7 Ccm. Stickstoff bei 16° und 755 Mm. B. = 10,87 % N.

5. 0,2488 Grm. Substanz gaben 0,2240 Grm. Baryumsulfat = 12,34 % S.

6. 0,4854 Grm. Substanz gaben 0,4448 Grm. Baryumsulfat = 12,58 % S.[3])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 271. [2]) Das.

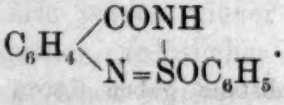
[3]) Die Schwefelbestimmungen wurden nach Sauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 12, 178, ausgeführt.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2SO_2$:		Gefunden:					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_{13}	156	60,47 %	60,70	60,28	—	—	—	—
H_{10}	10	3,88 „	4,08	3,75	—	—	—	—
N_2	28	10,85 „	—	—	10,95	10,87	—	—
S	32	12,40 „	—	—	—	—	12,34	12,58
O_2	32	12,40 „	—	—	—	—	—	—
	258	100,00 %						

Bei Wiederholung dieser Versuche ist es mir nicht gelungen, diesen Körper unter den oben angegebenen Bedingungen zum zweiten Male darzustellen. Alle Versuche waren vergeblich und ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, einen Grund für das Misslingen derselben aufzufinden.

Es wurde jedoch in dem Phosphorpentachlorid ein geeignetes Mittel gefunden, dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid ein Molekül Wasser zu entziehen und so ganz beliebige Mengen einer Anhydroverbindung darzustellen, welche mit der in der vorläufigen Mittheilung beschriebenen in allen Punkten übereinstimmt.

Darstellung von Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfon-o-Amidobenzamid.



Man mischt molekulare Mengen Benzolsulfon-o-Amidobenzamid und Phosphorpentachlorid in einem Kolben und erwärmt im Oelbade auf 60°—70°. Bei dieser Temperatur schmilzt der Kolbeninhalt zusammen. Man steigert die Temperatur sodann auf 120° und erhält dieselbe einige Zeit. Bei einem zweiten Versuche wurde auf 175° erhitzt; es zeigte sich, dass durch diese Temperaturerhöhung eine bessere Ausbeute erreicht worden war. Die Anhydridbildung scheint demnach schon bei niederer Temperatur zu beginnen, jedenfalls aber erst bei 175° vollendet zu sein. Man lässt sodann den Kolbeninhalt erkalten, extrahirt letzteren mit heissem Benzol und lässt verdunsten. Es scheiden sich gelb-braun gefärbte Nadeln aus; dieselben werden vom anhaftenden Benzol, durch Ab-

pressen zwischen Fliesspapier, befreit und zur weiteren Reinigung in wässriger alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man analysenreine, jedoch meist noch schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 145°—146° schmelzen.

0,2542 Grm. Substanz gaben 0,5618 Grm. Kohlensäure und 0,0946 Grm. Wasser, entsprechend 0,15322 Grm. C = 60,27 % C und 0,010511 Grm. H = 4,13 % H.

	Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2SO_2$:	Gefunden:
C	60,47	60,27 %
H	3,88	4,13 „.

Eigenschaften des Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamids.

Dasselbe krystallisirt in reinem Zustande in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 145° schmelzen. Das Anhydrid ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol, schwerer in Chloroform, Aether und Wasser. Ferner ist es leicht löslich in verdünnten Alkalien; aus diesen Lösungen erhält man es durch Fällen mit Mineralsäuren unverändert wieder. Eine Analogie zwischen den Carbon- und Sulfonsäurederivaten des o-Amidobenzamids wäre also durch die Darstellung von Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid constatirt.

Salze des Anhydrids.

Das Kalium- und Natriumsalz des Anhydrids erhält man, wenn molekulare Mengen Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid und alkoholisches Kali, resp. Natrium zusammengebracht werden. Die Salze scheiden sich nach längerem Stehen in weissen Nädelchen ab.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das reine Kaliumsalz in Wasser gelöst, und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt; es entsteht sofort ein flockiger, käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen als weisses Pulver absetzt.

0,1346 Grm. des bei 105° getrockneten Silbersalzes, Krystallwasser war nicht vorhanden, lieferten 0,0392 Grm. metallisches Silber, entsprechend 29,12 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	29,59	29,12 %.

Ferner giebt die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Salzlösungen von folgenden Schwermetallen Niederschläge; mit Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorür, Kupfersulfat und Platinchlorid.

Genau wie bei dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid war auch bei der Anhydroverbindung durch Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständige Zersetzung eingetreten.

Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid.

Es wurden je ein Molekül Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid, Kalihydrat in absolut alkoholischer Lösung und Jodmethyl im Rohr eingeschlossen und im Paraffinbade auf 120° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen keinen Druck, die braun gefärbte Flüssigkeit wurde von den Jodkaliumkrystallen, die leicht als solche erkannt wurden, abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Hälfte seines Volumens eingeengt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von kleinen, weissen Nädelchen, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt bei 114° schmelzen. In kaltem Wasser, Petroläther ist dieser Körper unlöslich, etwas löslich in der Siedhitze, jedoch leicht löslich in heissem Benzol, Aether und Alkohol. Die Bildung dieses Methylderivates ist aber, wie die nachfolgenden Analysen beweisen, nicht nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH\\ |\\ N{=}SOC_6H_5\end{cases} + KOH + JCH_3 = JK + CH_3.OH + C_6H_4\begin{cases}CONCH_3\\ |\\ N{=}SOC_6H_5\end{cases},$$

sondern es ist das Methylderivat vom Benzolsulfon-o-Amidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\ NHSO_2C_6H_5\end{cases}$$

entstanden, welches direct aus demselben durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali, wie schon oben erwähnt, nicht erhalten werden konnte, wohl aber durch Einschliessen von Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther mit Methylamin im Rohr bei 140°.

1. 0,2367 Grm. Substanz lieferten 0,5020 Grm. Kohlensäure und 0,1038 Grm. Wasser, entsprechend 57,83 % C und 4,85 % H.

2. 0,2055 Grm. Substanz gaben bei 9° und 755 Mm. Druck 16,8 Ccm. Stickstoff = 9,76 % N.

Berechnet für $C_6C_4\langle^{CONHCH_3}_{NHSO_2C_6H_5}$:			Berechnet für $C_6H_4\langle^{CONCH_3}_{N=SOC_6H_5}$:			Gefunden:	
						1.	2.
C_{14}	168	57,93 %	C_{14}	168	61,76 %	57,83	—
H_{14}	14	4,83 „	H_{12}	12	4,41 „	4,85	—
N_2	28	9,66 „	N_2	28	10,29 „	—	9,76
S	32	11,04 „	S	32	11,76 „	—	—
O_3	48	16,55 „	O_2	32	11,76 „	—	—
	290	100,01 %		272	99,98 %		

Ein Additionsprodukt des Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamids mit Jodmethyl konnte nicht erhalten werden.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzmethylamid.

$$C_6H_4\langle^{CONHCH_3}_{NHSO_2C_6H_5}.$$

Man bringt 1 Mol. o-Amidobenzmethylamid[1])

$$C_6H_4\langle^{CONHCH_3}_{NH_2}$$

mit 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid im Kolben zusammen. Unter Erwärmen verflüssigt sich das Gemisch und erstarrt dann allmählich zu einem Brei. Aus demselben erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol einen Körper, der bei 114° schmilzt und ganz die Eigenschaften des schon beschriebenen Methylderivates besitzt.

Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzmethylamid konnte auf keine Art und Weise erhalten werden. Die angewandte Substanz schied sich, in Alkalien gelöst und mit Säuren gefällt, mit Phosphorpentoxyd behandelt u. s. w., stets unverändert wieder aus. Zuletzt wurde der Versuch wie bei dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid mit Phosphorpentachlorid angestellt.

---

[1]) Weddige, Dies. Journ. [2] 30, 150.

Die Einwirkung ging zwar ganz in der dort angegebenen Art und Weise von Statten, aber der mit Benzol extrahirte Rückstand bestand aus einem braunen, amorphen Pulver, aus welchem sich nichts Fassbares isoliren liess. Die Benzolsulfonsäurederivate des o-Amidobenzamids, in denen ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt ist, scheinen also bedeutend beständiger zu sein, als die einfachen Benzolsulfonsäurederivate. Als Beweis hierfür scheint auch die Bildung des wasserhaltigen Methylderivates aus dem Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid mit Jodmethyl und Kalihydrat zu sprechen.

o-Methylamidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCH_3\end{cases}.$$

Nach Weddige[1]) entsteht dasselbe aus gleichen Molekülen o-Amidobenzamid und Jodmethyl in äthylalkoholischer Lösung. Die Zersetzung des gebildeten jodwasserstoffsauren Methylamidobenzamids erfolgt mit Ammoniak; die so erhaltene Base schmilzt bei 159°. Die Ausbeute wird als eine schlechte bezeichnet. Um bessere Resultate zu erzielen, schloss ich nicht mit Aethylalkohol, wie oben angegeben, sondern mit Methylalkohol ein. Das erhaltene Produkt wurde in gleicher Weise behandelt; dasselbe krystallisirte aber nicht mehr in Blättchen vom Schmelzp. 159°, sondern in Nadeln, welche bei 139° schmelzen. Die Verbindung musste also eine ganz andere sein.

1. 0,2328 Grm. Substanz gaben 34,5 Ccm. Stickstoff bei 12° und 742 Mm. Druck, entsprechend 17,17 % N.

2. 0,1347 Grm. Substanz gaben 19,5 Ccm. Stickstoff bei 12° und 742 Mm. Druck, entsprechend 16,78 % N.

Diese Zahlen stimmen für ein Dimethylamidobenzamid von folgender empischer Formel: $C_9H_{12}N_2O$.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	17,07	17,17	16,78 %.

Knape[2]), der zu gleicher Zeit auf diese Bildungsweise gestossen war, hat dieses Dimethylamidobenzamid näher unter-

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 152.

[2]) Privatmittheilung.

sucht und beschrieben.[1]) Die alte von Weddige angegebene Bildungsweise musste also fest gehalten werden. Ich erhielt nun dadurch bessere Ausbeute, dass ich den Röhreninhalt, o-Amidobenzamid und Jodmethyl in äthylalkoholischer Lösung, bei 100° zwei bis drei Tage lang im Wasserbade erhitzte.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Methylamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NCH_3SO_2C_6H_5\end{cases}$.

Dasselbe bildet sich nicht, wie die bis jetzt dargestellten Abkömmlinge des o-Amidobenzamids, durch directe Einwirkung in der Kälte. Zur Darstellung wurden die Reagentien, molekulare Mengen o-Methylamidobenzamid und Benzolsulfonsäurechlorid in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt; die Einwirkung wurde dadurch festgestellt, dass der Inhalt zusammenschmolz. Das Rohprodukt wurde sodann aus sehr verdünntem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt. Zur Reindarstellung wurde aus heissem Benzol, in welchem der Körper allerdings sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Im Filtrat schieden sich schöne, rhombische Blättchen aus, die bei 154° (uncorr.) schmelzen. Wie schon erwähnt, ist Benzolsulfon-o-Methylamidobenzamid in warmem Alkohol sehr leicht löslich; ebenso lösen verdünnte Alkalien dasselbe in der Wärme, Säuren scheiden es jedoch aus ihren Lösungen unverändert wieder ab. Die Ausbeute von Benzolsulfon-o-Methylamidobenzamid ist eine sehr schlechte, es mussten aus diesem Grunde die Versuche, Wasser abzuspalten, unterbleiben.

1. 0,3672 Grm. Substanz gaben bei 10° und 755 Mm. Druck 30 Ccm. Stickstoff, entsprechend 9,71 % N.

2. 0,2946 Grm. Substanz lieferten 0,6240 Grm. Kohlensäure und 0,1274 Grm. Wasser, entsprechend 57,77 % und 4,82 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NCH_3SO_2C_6H_5\end{cases}$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{14}	168	57,93	—	57,77 %
H_{14}	14	4,83	—	4,82 „
N_2	28	9,66	9,71 %	—

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 225.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzphenylamid, $C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$.

Die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf das Anthranilsäureanilid[1]) correspondirt mit der auf das Anthranilsäureamids. Das Gemisch der beiden Substanzen erwärmt sich ziemlich stark und fliesst zu einer schmierigen Masse, die bald fest wird, zusammen. Folgende Gleichung erläutert die Bildung:

$$C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + C_6H_5SO_2Cl = HCl + C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Das Rohprodukt krystallisirt man öfter aus stark wässrigem Alkohol um, man erhält so einen schmutzig weissen Körper, der in Nadeln, vom Schmelzpunkt 144°—144,5°, krystallisirt. Eine qualitative Analyse lieferte den Beweis, dass das Produkt Schwefel enthält, die Einwirkung also im Sinne der angeführten Formel von Statten gegangen ist. Auch die folgenden Analysen bestätigen die Zusammensetzung dieser Verbindung.

1. 0,3668 Grm. Substanz gaben 25,2 Ccm. Stickstoff bei 14° und 752 Mm. Druck, entsprechend 7,99 % N.

2. 0,2322 Grm. Substanz lieferten 0,5490 Grm. Kohlensäure und 0,0932 Grm. Wasser, entsprechend 64,48 % C und 4,46 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{19}	228	64,77 %	—	64,48
H_{16}	16	4,55 „	—	4,46
N_2	28	7,95 „	7,99	—
S	32	9,09 „	—	—
O_3	48	13,64 „	—	—
	352	100,00 %		

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$.

Benzolsulfonsäurechlorid wirkt auf o-Amidobenzoylphenylhydrazin[2]) in der Kälte und bei Wasserbadtemperatur nicht ein,

[1]) Kolbe, Dies. Journ. [2] 33, 476. [2]) Das. S. 493.

wohl aber im Oelbad bei 130°—140°. Es entsteht allerdings ein schwarzes, vollständig harziges Produkt, welches allen Versuchen zur Reinigung widerstand. Erst nach sehr langem Kochen mit Wasser schieden sich aus dem Filtrat einige Kryställchen aus, welche gesammelt und zu einer Stickstoffbestimmung benutzt wurden.

0,0562 Grm. Substanz gaben bei 9° und 749 Mm. Druck 5,3 Ccm. Stickstoff, entsprechend 11,18 % N.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$:		Gefunden:
N	11,44	11,18 %.

Es wäre immerhin anzunehmen, dass diese Verbindung vorliegt, zumal auch eine qualitative Analyse die Gegenwart von Schwefel constatirt. Die Ausbeute dieses Körpers, der in kleinen, schmutzig weissen Nadeln krystallisirt und bei 140° bis 142° schmilzt, ist eine so geringe, dass weitere Untersuchungen unterbleiben mussten. 10 Grm. o-Amidobenzoylphenylhydrazin lieferten etwa 0,06 Grm. der neuen Verbindung.

Andere Versuche, z. B. Einschliessen der Reagentien mit Benzol im Rohr, führten zu eben so schlechten Resultaten.

Darstellung von Methylsulfon-o-Amidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHSO_2CH_3\end{cases}$.

Um zu vergleichen, ob Sulfonsäurechloride der Fettreihe ebenso auf o-Amidobenzamid einwirken würden, wie Sulfonsäurechloride der aromatischen Verbindungen, wurde o-Amidobenzamid mit Methylsulfonsäurechlorid zusammengebracht. Letzteres wurde durch Zusammenreiben von getrocknetem methylsulfonsaurem Natron (bezogen aus der chemischen Fabrik von Marquart zu Bettenhausen bei Cassel) mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Die Abscheidung des Chlorids geschah, nach Angabe Friedrich Mayer's[1]), mit Wasser. Da jedoch viel von demselben gelöst wurde, schüttelte ich mit Aether aus. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether auf dem Wasserbade vollständig vertrieben. Das zu-

[1]) Ber. 23, 6. 912.

rückbleibende, charakteristisch riechende Oel wurde bei gewöhnlichem Drucke wiederholt destillirt. Der Siedepunkt liegt bei 160°—161° und nicht bei 150°—153°. Die Richtigkeit des von Nithack[1]) angegebenen Siedepunktes 160°—161° kann ich daher nur bestätigen.

Die Einwirkung von Methylsulfonsäurechlorid auf o-Amidobenzamid tritt bei gewöhnlicher Temperatur ein, denn das Gemisch beider Substanzen erwärmt sich ziemlich stark. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Produkt fest wurde. Dasselbe behandelt man mit Wasser und einem kleinen Zusatz von Alkohol; in der Wärme ist es löslich, scheidet sich aber in der Kälte als krystallinischer Körper wieder aus. Bei nochmaligem Umkrystallisiren wurde nur Wasser angewandt. Der Körper scheidet sich in fast weissen, sehr dünnen Säulen ab, welche bei 156°—157° schmelzen. Seine Entstehung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_3SO_2Cl = C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHSO_2CH_3\end{matrix} + HCl$$

Auch die folgenden Analysen bestätigen seine Zusammensetzung.

1. 0,2040 Grm. Substanz gaben 0,3340 Grm. Kohlensäure = 0,0911 Grm. C = 44,66 % und 0,0892 Grm. Wasser = 0,0091 Grm. H = 4,85 % H.

2. 0,0970 Grm. Substanz gaben bei 14° und 760 Mm. B. 10,8 Ccm. Stickstoff = 13,10 % N.

3. 0,1814 Grm. Substanz gaben 0,1982 Grm. Baryumsulfat = 0,02722 Grm. S = 15,00 % S.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHSO_2CH_3\end{matrix}$:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	96	44,86 %	44,66	—	—
H_{10}	10	4,67 „	4,85	—	—
N_2	28	13,08 „	—	13,10	—
S	32	14,95 „	—	—	15,0
O_3	48	22,43 „	—	—	—
	214	99,99 %			

[1]) Beilstein, 2. Aufl. 1, 356. Carius giebt den Siedep. 150°—153° an, Nithack 160°—161°.

Analog dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid wurden auch mit dem Methylsulfon-o-Amidobenzamid Versuche gemacht, die Anhydroverbindung darzustellen. Alle erwähnten Wasser abspaltenden Mittel wurden auch hier angewandt. Dieselben erwiesen sich aber sämmtlich, auch hier Phosphorpentachlorid, erfolglos. Phosphorpentachlorid erzeugte, wie bei den Methylderivaten vom Benzolsulfon-o-Amidobenzamid, ein braunes, amorphes Pulver, aus welchem sich nichts isoliren liess.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf o-Amidobenzamid.

Molekulare Mengen beider Substanzen wurden in einem Kolben, entweder direct, oder in wasserfreiem Aether suspendirt, zusammengebracht. Die Reaction trat bei gewöhnlicher Temperatur ein, wobei ganz genau das Entweichen schwefliger Säure wahrgenommen werden konnte. Sobald die Reaction vollendet war, wurde das Rohprodukt mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand aus heissem Benzol umkrystallisirt. Im Filtrat blieben nach dem Verdunsten schwach schmutzig gelb gefärbte Nadeln zurück, welche bei 175°—176° ihren Schmelzpunkt haben. Qualitative Analysen ergaben, dass das Produkt nicht schwefelhaltig, sondern chlorhaltig war.

Analysen:

1. 0,1880 Grm. Substanz gaben 0,2626 Grm. Chlorsilber = 34,52 % Cl.

2. 0,2404 Grm. Substanz gaben bei 10° und 752 Mm. Druck 28 Ccm. Stickstoff, entsprechend 13,79 % N.

3. 0,1430 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2134 Grm. Kohlensäure und 0,0422 Grm. Wasser, entsprechend 40,70 % C und 3,28 % H.

4. 0,2270 Grm. Substanz lieferten 0,3428 Grm. Kohlensäure und 0,0606 Grm. Wasser, entsprechend 41,10 % C und 2,96 % H.

		Berechnet für $C_7H_6Cl_2N_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C_7	84	40,98 %	—	—	40,70	41,10
H_6	6	2,93 „	—	—	3,28	2,96
Cl_2	71	34,63 „	34,52	—	—	—
N_2	28	13,66 „	—	13,79	—	—
O	16	7,80 „	—	—	—	—
	205	100,00 %				

Den Analysen zufolge liegt also ein Dichloranthranilamid vor.

Um die Stellung der Chloratome zu ermitteln, wurde der Körper durch Erhitzen mit Kalilauge verseift. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der abgepresst und getrocknet bei 223°—225° unter Zersetzung schmilzt.

Eine von Dorsch[1]) dargestellte Dichloranthranilsäure:

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}COOH\\NH_2\end{cases}$$

hat den Schmelzpunkt 222°—224°. Ich glaube wohl berechtigt zu sein, wenn ich annehme, beide Säuren seien identisch. Das von Dorsch[2]) dargestellte Amid der Dichlorisatosäure schmilzt bei 284° unter Zersetzung. Die Darstellung meines Dichloranthranilamids aus o-Amidobenzamid und Sulfurylchlorid ist zu wiederholten Malen und zu verschiedenen Zeiten geschehen. Ich nehme an, dass bei der Schmelzpunktsangabe von Dorsch ein Irrthum vorliegt. Später glaubte ich, den Fehler darin gefunden zu haben, dass Dorsch als Lösungsmittel ein Gemisch von Alkohol und Aceton angewandt hatte, während das von mir dargestellte Dichloranthranilamid aus Benzol umkrystallisirt war. Ich stellte deshalb einen kleinen Versuch mit dem von Dorsch angegebenen Lösungsmittel an, es schieden sich aber im Filtrat dieselben Nadeln vom Schmelzp. 175°—176° wieder aus.

Die Constitution des Dichloranthranilamids ist also folgende:

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Leipzig, im Juli 1891.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 524. [2]) Das.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCV. Einwirkung von Brom auf p- und o-Oxychinolin;

von

Ad. Claus und **H. Howitz.**

Wie durch die Untersuchungen von Claus und Collischonn[1]) festgestellt ist, tritt bei der directen Bromirung des Chinolins das erste Bromatom stets in den stickstoffhaltigen Ring ein, und zwar ersetzt es den zum Stickstoffatom paraständigen Wasserstoff, nimmt also die sogenannte γ-Stellung ein. Die gleiche Substitution des Broms in die γ-Stelle erfolgt nach den späteren Arbeiten von Claus und Welter[2]) auch bei der weiteren Bromirung der benzolseitig bereits einfach bromirten, und nach neueren Untersuchungen[3]) auch der zweifachbromirten Derivate des Chinolins, derart, dass erst, wenn die γ-Stellung durch Brom besetzt ist, sich die Substitution durch Brom auf die Benzolseite des Chinolins erstreckt, und zwar nach vielfachen Beobachtungen, die im hiesigen Laboratorium seit Jahren gesammelt sind und die nächstens im Zusammenhang veröffentlicht werden sollen, in der Reihenfolge von p-, o-, ana-Stellung, während in die m-Stellung nur unter Umständen, wenn andere Einflüsse zur Unterstützung hinzukommen, durch directe Substitution die Einführung von Brom für Wasserstoff erfolgen zu können scheint.

Während hiernach sicher ist, dass Bromatome, die sich auf der Benzolseite des Chinolins befinden, den Verlauf der Bromirung nicht beeinflussen, so lange die γ-Stellung noch durch Wasserstoff besetzt, also substituirbar

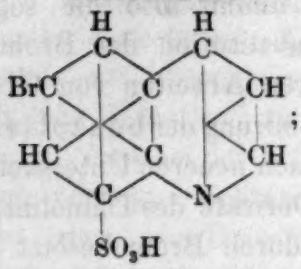
[1]) Ber. 19, 2508. — Ebendas. S. 2763.

[2]) Dies. Journ. [2] 40, 387. — Ebendas. 42, 233.

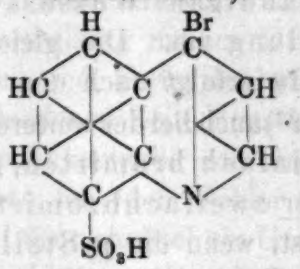
[3]) Diese Untersuchungen habe ich in Gemeinschaft mit Ammelburg, Lodholz und Caroselli ausgeführt. Sie erstrecken sich auf m-ana-, m-p-, p-ana- und o-p-Dibromchinolin und sind bis jetzt nur in den Dissertationen der genannten Herren beschrieben. — Vergl. Claus und Herrmann, dies. Journ. [2] 42, 335.

ist; scheint — nach weiteren, in jüngster Zeit gemachten Erfahrungen — die gleiche Regel für andere im Benzolring des Chinolins befindliche Substituenten nicht immer zu gelten. Und für die Chinolin-o-sulfonsäure z. B. habe ich in Gemeinschaft mit Herzmann[1]) gefunden, dass es gelingt, durch directe Substitution, je nach den für die Einwirkung des Broms gewählten Versuchsbedingungen, ein Bromatom bald in die p-Stellung, bald in die γ-Stellung des Chinolinkernes einzuführen, also — je nachdem — die der einen, oder die der andern der beiden folgenden Structurformeln entsprechende Bromchinolinsulfonsäure nach Belieben darzustellen:

p-Bromchinolin-o-sulfonsäure:



γ-Bromchinolin-o-sulfonsäure[2]):



Von ganz besonderem Interesse musste es gegenüber diesen Erfahrungen erscheinen, den Einfluss zu studiren, welchen eine im Benzolkern des Chinolins vorhandene Hydroxylgruppe auf den Verlauf der Bromirung ausübt: vor Allem zu untersuchen, ob die Stellung des Hydroxyls, je nach seiner β-, oder α-Beziehung gegenüber den dem Doppelringsystem gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen, von ähnlich maassgebender Bedeutung sich auch in diesem Fall erweisen würde, wie wir das jüngst für andere Reactionen[3]) nachgewiesen haben. — Freilich lag, als wir diese Untersuchungen in Angriff nahmen, wohl schon eine Angabe von Zincke und Hebebrand[4]) über die Einwirkung von Chlor auf o-Oxychinolin vor: Allein

[1]) M. Herzmann: Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1890.

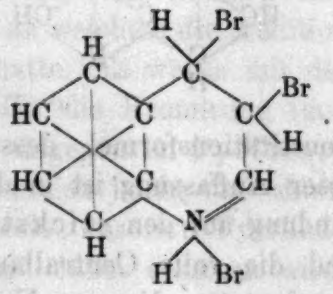
[2]) Von beiden Säuren ist die Ortsbestimmung einwandsfrei dadurch ausgeführt, dass die erstere auch durch Sulfoniren des p-Bromchinolins dargestellt, die letztere als ein Produkt der Sulfonirung aus γ-Bromchinolin erhalten worden ist.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] 43, 510.

[4]) Ber. 21, 2977.

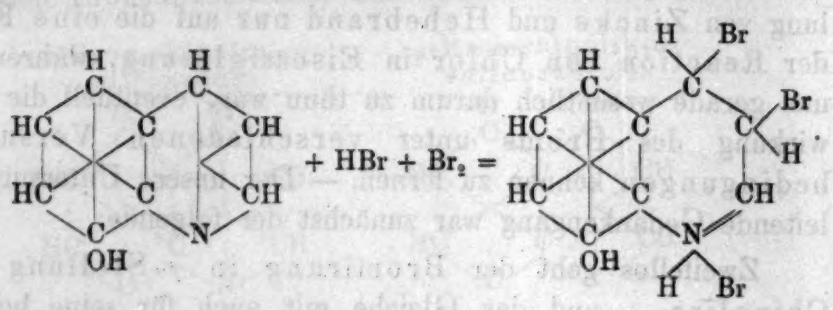
abgesehen davon, dass diese Forscher zu einer präcisen Ortsbestimmung für das von ihnen erhaltene Monochlorprodukt des Oxychinolins überhaupt nicht gekommen sind, ist gerade für diese Reaction phenolartiger Körper festgestellt, dass die Einwirkung von Chlor und von Brom bei ihnen eventuell verschiedenen Verlauf nehmen kann, wenigstens nicht immer gleich glatten und gleich durchsichtigen Verlauf nimmt, wie ja auch andererseits die Chlorirung des Chinolins selbst in ihrem Verlauf noch nicht in so weit hat klargelegt[1]) werden können, wie es uns für die Substitutionsfolge bei der Bromirung gelungen ist. Dann aber bezieht sich die Mittheilung von Zincke und Hebebrand nur auf die eine Form der Reaction von Chlor in Eisessiglösung, während es uns gerade wesentlich darum zu thun war, eventuell die Einwirkung des Broms unter verschiedenen Versuchsbedingungen kennen zu lernen. — Der unsere Untersuchung leitende Gedankengang war zunächst der folgende:

Zweifellos geht der Bromirung in γ-Stellung des Chinolins — und das Gleiche gilt auch für seine benzolseitig bromirten Derivate — stets die Addition von zwei Bromatomen am Pyridinring voraus und darum vollzieht sich diese Substitution am glattesten, wenn man das fertig gebildete Hydrobromat-Dibromid durch Erhitzen zersetzt. Diesem Additionsprodukt kommt hiernach wohl die folgende Constitutionsformel zu:

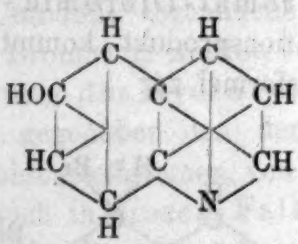


[1]) So ist es uns z. B. trotz der vielseitigsten Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Felmy ausgeführt habe, nicht gelungen, das γ-Chlorchinolin rein zu erhalten. Leider ist Herr Felmy mittlerweile durch einen jähen Tod seinen Studien entrissen, ohne diese Untersuchungen zu Ende geführt zu haben.

Und ganz analog hat man auch für das o-Oxychinolin, in welchem auf Grund unserer früheren[1]) Ableitungen betreffs der Vertheilung der innern centralen Bindungen in dem Doppelringsystem eine Verschiedenheit gegenüber der Structur des Chinolins selbst nicht anzunehmen ist, ein Bibromadditionsprodukt seines bromwasserstoffsauren Salzes zu erwarten, welches dadurch entsteht, dass die partielle Centralbindung des stickstoffhaltigen Ringes sich auf eine Doppelbindung zwischen Stickstoff- und α-Kohlenstoffatom reducirt, indem β- und γ-Kohlenstoffatom je ein Bromatom additionell aufnimmt, wie es folgendes Schema veranschaulicht:



Wesentlich anders hingegen stellen sich die Verhältnisse für das p-Oxychinolin, wenn man die von uns[1]) abgeleitete und ausführlich begründete, dem folgenden Bindungsschema:



entsprechende Constitutionsformel desselben zum Ausgang nimmt. Nach dieser Auffassung ist in dem p-Oxychinolin die partielle Centralbindung auf den stickstofffreien Ring übergegangen, während die volle Centralbindung dem Pyridinring angehört, und unter diesen Umständen wird man a priori zweifelhaft sein können, ob man bei einer eventuellen Bromaddition die additionelle Aufnahme der zwei Bromatome überhaupt noch dem Pyridinring zuschreiben darf und nicht

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 512; 42, 37, etc.

vielmehr annehmen muss, dass sie auch in diesem Fall unter Lösung einer der partiellen Centralbindungen, also diesmal am stickstofffreien Ring erfolgt. In beiden Fällen wird man erwarten müssen, dass das Hydrobromat-Dibromid des p-Oxychinolins gegenüber dem isomeren Derivat des o-Oxychinolins in bestimmten Eigenschaften mehr oder weniger scharf ausgeprägte, immerhin aber nicht zu übersehende Unterschiede zeigt. — Ist die Addition in beiden Fällen am Pyridinring erfolgt, so wird der Unterschied in den Eigenschaften mehr quantitativer Art sein: Die Verbindungen werden beide bis zu einem gewissen Grad äusserlich den analogen Bibromiden der nicht hydroxylirten Chinoline ähnlich sehen und sich wohl hauptsächlich nur durch den verschiedenen Grad ihrer Beständigkeit unterscheiden. Ist dagegen die Addition in beiden Fällen an dem Ring eingetreten, welchem die unvollständige Centralbindung zugehört, dann wären für die beiden isomeren Bibromide auch schon äusserliche Unterschiede zu erwarten, insofern z. B. das auf der Phenolseite addirte Produkt des p-Oxychinolins nicht die charakteristische rothe oder dunkelgelbrothe Färbung, die diesen pyridinseitig-addirten Chinolinderivaten eigen ist, besitzen sollte. Am günstigsten, um eine definitive Entscheidung der ganzen Frage auf einmal zu gestatten, würde es sein, wenn die Addition in jedem Fall auf Kosten der partiellen Centralbindung vor sich ginge und bei der Zersetzung dieser Additionsprodukte nun, ohne jeden weiteren Einfluss seitens der Hydroxylgruppe, auch die Substitution durch Brom in demjenigen Ring erfolgen würde, an welchem die Addition der zwei Bromatome stattgefunden hatte. Es würde mit dem Nachweis, dass in dem p-Oxychinolin die Bromirung im Benzolring, in dem o-Oxychinolin dagegen im Pyridinring vor sich geht, — einem Nachweis, der sich leicht und einwandsfrei durch die Oxydation führen liesse, insofern Pyridindicarbonsäure oder Brompyridincarbonsäure dabei erhalten wird — zugleich ein schlagender Beweis für unsere Anschauung von dem Structurunterschiede zwischen p- und o-Oxychinolin gewonnen sein. Leider hat sich diese Hoffnung, in der wir unsere Untersuchungen unternahmen, nicht realisirt. Vielmehr hat der Versuch dahin entschieden, dass die Bromirung der Oxychino-

line nicht nach diesem Princip erfolgt, sondern dass für substitutionelle Aufnahme wenigstens zunächst des ersten Bromatomes allein das Vorhandensein des Hydroxyles das ausschlaggebende ist, so dass dasselbe, einerlei ob es sich in p-, oder in o-Stellung zu dem, das Stickstoffatom bindenden, beiden Ringen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatom befindet, die Substitution von dem Pyridinring weg auf die Phenolseite zieht. — Dabei macht sich zwischen der Reaction des p-Oxychinolins und der des o-Oxychinolins nur der Unterschied wesentlich bemerklich, dass die Monobromirung des ersteren durchaus glatt verläuft und, gleichgültig unter welchen speciellen Versuchsbedingungen 1 Mol. Brom zur Umsetzung gebracht wird, immer nur und in nahezu quantitativer Ausbeute als einziges Produkt ana-Brom-p-oxychinolin liefert, während für das o-Oxychinolin die Monobromirung unter keinen Umständen glatt erzielt werden kann, sondern neben ana-Brom-o-Oxychinolin stets in beträchtlicher, oft in vorwiegender Menge ein Bibromoxychinolin entsteht, so dass bei Anwendung von genau einem Mol. Brom immer eine entsprechende Menge von o-Oxychinolin unbromirt bleibt. —

Was die Additionsprodukte von zwei Atomen Brom anbetrifft, welche für die Hydrobromate beider Oxychinoline leicht dargestellt werden können, so hat in beiden Fällen die Addition zweifellos nichts mit dem Phenolhydroxyl zu thun. Dafür spricht die Thatsache, dass nur die bromwasserstoffsauren Salze, nicht aber die Oxychinoline selbst, diese Additionsprodukte zu bilden vermögen. Im Uebrigen sehen sich die beiden Hydrobromat-Dibromide äusserlich sehr ähnlich: Sie sind beide intensiv gelbroth gefärbte, kleinkörnig krystallinische Ausscheidungen und die etwas hellere Farbe des p-Oxychinolinderivates rührt wohl daher, dass dasselbe bei seiner Entstehung in feiner vertheiltem Zustand auftritt. Einen wesentlichen Unterschied zeigen sie in Betreff ihrer Beständigkeit, insofern die Verbindung des p-Oxychinolins ausserordentlich unbeständig ist, sich schon ziemlich rasch unter der Chloroformlösung, in der es gebildet ist, unter Brom-

wasserstoffentwicklung umlagert und nach dem Filtriren beim Trocknen an der Luft sofort Bromwasserstoff abgiebt und sich innerhalb weniger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen in die hellgelbe Krystallmasse des bromwasserstoffsauren ana-Brom-p-oxychinolins verwandelt; während das Additionsprodukt des o-Oxychinolins allerdings auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung von Substitutionsprodukten Veränderung erleidet, aber zu seiner vollständigen Umsetzung beim Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur doch immerhin mehrerer Tage, andererseits bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr eines mehrstündigen Erhitzens auf 160°—180° bedarf. —

Die ausserordentlich grosse Unbeständigkeit des Dibromids des p-Oxychinolinhydrobromats muss übrigens gerade nach unserer Formel in der Annahme, dass in ihm die Bromaddition ebenfalls an dem Pyridinring stattgefunden hat, ihre höchst einfache Erklärung finden, da ja nach unserer Auffassung in einem derartigen Additionsprodukt in beiden Ringen nur mehr partielle Centralbindung vorhanden und somit grosse Neigung zu constatiren ist, eine volle Centralbindung wieder herzustellen: eine Neigung, der durch die Abgabe von Bromwasserstoff und den Uebergang in ein Substitutionsprodukt durchaus entsprochen wird.

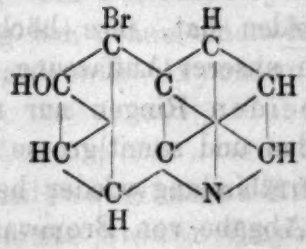
Einwirkung von Brom auf p-Oxychinolin.

1. Löst man p-Oxychinolin in der 10—12fachen Menge Eisessig und giebt die einem Mol. entsprechende Menge Brom, gleichfalls in der mehrfachen Menge Eisessig gelöst, hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines schweren, gelben, krystallinischen Niederschlages, mit dessen Zunahme die Reactionsflüssigkeit immer mehr die ihr durch das Brom ertheilte Farbe einbüsst. Ob während der Reaction gekühlt wird, oder ob der Process bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, ist für das Resultat gleichgültig. Das nach dem Absaugen und Trocknen erhaltene feste Produkt repräsentirt dem Gewicht nach nahezu die Summe von Brom und Oxychinolin, welche zur Umsetzung gebracht wurden, und ist ein

einheitlicher Körper: bromwasserstoffsaures ana-Brom-p-Oxychinolin.

Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser leicht auf und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in kleinen, harten, glänzenden, körnigen Krystallen von intensiv gelber Farbe. Beim Umkrystallisiren aus Wasser tritt jedoch stets eine theilweise Dissociation des Salzes ein, die jedoch nicht sogleich ins Auge fällt, weil auch das freie Bromoxychinolin in kochendem Wasser löslich ist und daher keine Abscheidung bildet; vielmehr geht dasselbe mit in Lösung und krystallisirt beim Erkalten mit dem Salz zusammen aus; in und auf den gelben Krystallen des letzteren kann man aber mit der Lupe die kleinen, feinen, farblosen Nadeln der freien Base deutlich erkennen. Um durch Umkrystallisiren reines Salz zu erhalten, muss daher der Lösung etwas Bromwasserstoffsäure zugesetzt werden. Das Salz zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern erleidet Dissociation unter Bildung eines Sublimates.

ana-Brom-p-Oxychinolin:



Zur Abscheidung der freien Base aus dem Hydrobromat übersättigt man die wässrige Lösung des letzteren mit Kali oder Ammoniak und säuert mit Essigsäure an, oder fällt auch direct die kalte Lösung mit essigsaurem Natron. Das Bromoxychinolin fällt dabei als farbloser, aus feinen Nädelchen bestehender, dichter Niederschlag, der sich beim Trocknen zu einem papierartigen, glanzlosen Filz zusammenpresst. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird die Base von heissem Wasser mit grünlichem Schimmer aufgenommen und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, aus Nädelchen bestehenden, matten Flocken. Aus verdünntem Alkohol erhält man bei langsamer Ausscheidung deutlichere Krystalle in Form kleiner, glänzender Nädelchen, die meist zu Büscheln vereinigt sind und in grösserer Masse einen Farbenstich ins Röthliche zeigen. Durch Sublimation werden gleichfalls kleine, farblose, wenig glänzende

Krystalle erhalten. Alle diese Präparate schmelzen bei 186° (uncorr.)

Löst man die Base in verdünnter Salzsäure und setzt zu der heissen Lösung Platinchlorid, so scheidet sich nach einiger Zeit das

Platindoppelsalz: $(C_9H_5.\overset{5.}{Br}.\overset{4.}{OH}.N.HCl)_2.PtCl_4+2H_2O$, in kleinen, röthlichgelben Nadeln aus.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,03	3,94 %
Pt	22,68	22,60 „ .

Das Platindoppelsalz ist in heisser, verdünnter Salzsäure löslich. Nach dem Entwässern erleidet es beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen erst gegen 260° Dunkelfärbung, ist aber bei 300° noch nicht zersetzt.

Um zunächst zu entscheiden, ob das Bromatom in den stickstoffhaltigen oder in den stickstofffreien Ring eingetreten ist, wurde in der wiederholt beschriebenen Weise die Permanganatoxydation mit 4 Grm. der Base ausgeführt. Dabei wurden erhalten 1,6 Grm. vollkommen bromfreier Pyridindicarbonsäure; dieselbe schmolz unter Kohlensäureentwicklung gegen 180°—190° und lieferte nach beendigter Zersetzung Nicotinsäure, die sich durch ihren Schmelzpunkt 227° bis 229° zweifellos charakterisirte. — Damit ist also sicher festgestellt, dass die Bromirung nicht in γ-Stellung, überhaupt nicht im Pyridinring stattgefunden hat.

Einen weiteren Beweis für die Ortsbeziehung konnten wir beibringen durch den Vergleich unseres Präparates mit dem synthetisch dargestellten ana-Brom-p-Oxychinolin. — Nach den Untersuchungen von Claus und Matteoschat[1]) erhält man aus dem m-Brom-p-oxyanilin auf dem Wege der Chinolisirung nach der Skraup'schen Methode ein Gemisch von zwei Bromoxychinolinen, welches sich als solches zunächst durch einen sehr ungleichmässigen Schmelzp. 170°—200° documentirt. Aus diesem Gemisch von zweifellos ana-Brom-p-oxychinolin und m-Brom-p-oxychinolin haben wir durch Fractionirung ein Produkt vom Schmelzp. 183° isoliren

[1]) Noch nicht veröffentlicht.

können, das offenbar mit dem von uns erhaltenen Brom-p-oxychinolin identisch ist. Nun ist damit allein allerdings noch nicht direct und absolut die ana-Stellung für das Bromatom in unserer Verbindung nachgewiesen, sondern wenn man diesen Thatbestand für sich allein betrachtet, so könnte derselbe am Ende ebenso gut für die meta-Stellung gedeutet werden; wenn man aber andererseits hinzunimmt, dass das Bromprodukt, um das es sich hier handelt, aus dem Oxychinolin auf dem Weg der Substitution dargestellt ist, und dass für diese Reaction in Dutzenden von Fällen, bei denen die ana- und die meta-Stellung a priori in Betracht kommen könnte, fast ausnahmslos die erstere, so gut wie kein Mal aber die letztere als die in Action tretende nachgewiesen ist, so dass allgemein die ana-Stellung im Chinolin als eine in vielen Fällen der Substitution mit Vorliebe zugängige, die meta-Stellung im Gegentheil als eine nur schwierig und eigentlich nur ausnahmsweise substituirbare Stelle erscheinen muss, so wird man um so weniger Bedenken zu tragen brauchen, der hier gewählten Entscheidung beizupflichten, als in dem weiter unten ausgeführten Fall der analogen Bromirung des o-Oxychinolins, in dem es sich gleichfalls für den Eintritt des Bromatoms um die Entscheidung zwischen der ana-Stellung und der meta-Stellung als der beiden vom Hydroxyl orientirten Stellen handelt, auf dem Wege des directen Experimentes in unangreifbarer Weise der Entscheid zu Gunsten der ana-Stellung geliefert ist. — Doch sollen deshalb die weiteren Versuche, auch für dieses ana-Brom-p-oxychinolin einen directen Stellungsnachweis zu gewinnen, nicht aufgegeben werden. —

2. Löst man p-Oxychinolin in Chloroform und fügt eine Chloroformlösung von einem Mol. Brom hinzu, so treten genau die Erscheinungen ein, wie für die Reaction in Eisessiglösung angegeben: Es entsteht direct der nämliche gelbe, feinkrystallinische Niederschlag von bromwasserstoffsaurem ana-Brom-p-oxychinolin.

3. Wesentlich anders und der äusseren Erscheinung nach sofort als verschieden erkennbar gestaltet sich der Verlauf der Einwirkung von einem Mol. Brom auf p-Oxychinolin, wenn man dieselbe in einer Lösung von concentrirter

Bromwasserstoffsäure vor sich gehen lässt. Unter diesen Umständen scheidet sich zunächst ein schwerer, durch eine intensiv rothgelbe Farbe ausgezeichneter Niederschlag aus, der sich offenbar bald zu verändern anfängt und, je nach Umständen in längerer oder kürzerer Zeit, schnell beim Erhitzen, vollständig in den bei Versuch 1 und 2 direct entstehenden gelben Niederschlag von ana-Brom-p-oxychinolin-hydrobromat übergeht. — Dass in diesem zuerst entstehenden rothen Produkt eine additionelle Verbindung von Brom mit bromwasserstoffsaurem p-Oxychinolin vorliegt, geht daraus hervor, dass, wenn man dasselbe sofort nach seiner Bildung von der Flüssigkeit trennt, nach dem Absaugen beim Liegen an der Luft der Uebergang desselben in das gelbe Salz des Bromoxychinolins unter fortwährender reichlicher Bromwasserstoffentwicklung erfolgt.

4. In gleicher Weise entsteht dieses Bromadditionsprodukt, wenn man trocknes p-Oxychinolinhydrobromat mit Brom in Chloroformlösung behandelt. Leitet man nach der ursprünglichen Claus-Collischonn'schen Vorschrift trocknes Bromwasserstoffgas in die Lösung von p-Oxychinolin in Chloroform, so scheidet sich das in Chloroform kaum lösliche, gelbe, bromwasserstoffsaure Salz des Oxychinolins in feinen Kryställchen aus, und versetzt man die erhaltene Emulsion — die man aber auch auf andere Weise bereiten kann — mit der Chloroformlösung von der als ein Mol. berechneten Menge Brom, so verwandelt sich die gelbe Ausscheidung in einen prachtvoll rothen, schweren Niederschlag, der unter diesen Umständen wohl etwas beständiger, als unter den den Versuch 3 beherrschenden Bedingungen, zu sein scheint, aber auch bald unter Bromwasserstoffabgabe sich zersetzt und, indem seine Farbe immer heller wird, schliesslich vollständig in das gelbe Salz des ana-Brom-p-oxychinolin übergeht, und zwar entsteht immer das nämliche einheitliche Produkt, mag nun die Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen entweder unter der Chloroformlösung, oder unter Bromwasserstoffsäure, oder mit dem trocknen Präparat an der Luft oder im geschlossenen Rohr zum Vollzug gelangen.

Einwirkung von Brom auf o-Oxychinolin.

Der äusseren Erscheinung nach stellt sich der Verlauf der Einwirkung von einem Mol. Brom auf das o-Oxychinolin unter den verschiedenen Versuchsumständen genau so dar, wie es für das p-Oxychinolin oben im Einzelnen angegeben ist, d. h. nur wenn das bromwasserstoffsaure Salz zur Reaction gelangt, entsteht eine rothe additionelle Verbindung, im andern Fall, aus der freien Base, entsteht in Eisessig- sowohl wie in Chloroform-Lösung ein gelbes Produkt.

Wie schon Eingangs hervorgehoben, ist das aus der Orthooxyverbindung hervorgehende Additionsprodukt durch grössere Beständigkeit vor dem entsprechenden Derivat des p-Oxychinolins ausgezeichnet, so dass man es wohl mit Aussicht auf Erfolg zur Analyse bringen kann; allein haltbar für längere Zeit ist dasselbe auch nicht, sondern allmählich erfolgt auch seine Zersetzung unter Abgabe von Bromwasserstoff unvermeidlich. Dabei entsteht dann im Wesentlichen das nämliche Produkt, welches auch unter der Einwirkung von einem Mol. Brom auf das freie o-Oxychinolin bei Abwesenheit von Bromwasserstoffsäure direct gebildet wird; und es ist gleichgültig hierfür, ob die Umsetzung des rothen Additionsproduktes im trocknen Zustand oder unter einer Flüssigkeit, ob sie in niederer oder in höherer Temperatur, ob sie unter Druck etc. erfolgt: Das Produkt ist stets eine grünlichgelbe, krystallinische Masse, die niemals eine einheitliche Verbindung, sondern stets ein, vielleicht innerhalb gewisser Grenzen schwankendes, Gemisch der bromwasserstoffsauren Salze von unbromirtem, einfachbromirtem und zweifachbromirtem o-Oxychinolin repräsentirt.

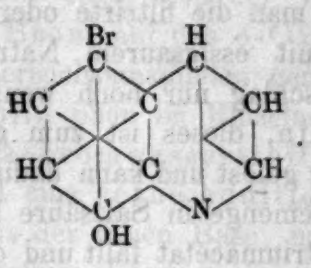
Zur Trennung der einzelnen Basen — und das Gleiche gilt natürlich für das direct erhaltene grüngelbe Präparat — verfährt man am besten so, dass man das Gemenge der Salze mit Wasser kocht; dabei tritt regelmässig die Abscheidung einer flockigen, krystallinischen Substanz ein, welche in Folge einer theilweisen Dissociation ihres Salzes abgeschiedenes Dibrom-o-oxychinolin ist und welche man, da sie die reine

Verbindung darstellt, entweder abfiltriren und für sich gewinnen, aber ebenso gut auch zunächst vernachlässigen kann. Uebersättigt man die filtrirte oder auch nicht filtrirte wässrige Lösung mit essigsaurem Natron, so enthält der entstehende Niederschlag nur noch wenig von dem unbromirten o-Oxychinolin, dieses ist zum grössten Theil in der essigsauren Lösung gelöst und kann dadurch, dass man das ausgeschiedene Basengemenge in Salzsäure löst und diese Lösung von Neuem mit Natriumacetat fällt und die letzteren Operationen eventuell noch ein oder mehrere Mal wiederholt, vollkommen entfernt werden. —

Das so weit gereinigte Gemenge der gebromten Produkte wird nunmehr in Salzsäure gelöst und die stets grünlich gefärbte Lösung nach dem Erkalten mit soviel Wasser versetzt, dass eine schwache Trübung eintritt. Lässt man dann einige Stunden stehen, so hat sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag gebildet, der fast nur aus reinem Dibromoxychinolin besteht. Es ist jedoch damit dieses letztere Produkt noch nicht vollständig aus der Lösung entfernt und es scheint auch nicht leicht zu gelingen, die letzten Spuren dieser Verbindung durch blosses Fällen mit Wasser sicher zu entfernen. Daher verfährt man besser und vortheilhafter so, dass man nach der einmaligen Fällung mit Wasser, die den grössten Theil der schwächern, zweifachbromirten Base fast rein geliefert hat, durch Zusatz einer geringen Menge einer verdünnten Acetatlösung einen, eine kleine Fraction repräsentirenden Niederschlag erzeugt und diesen, in dem sicher die letzten Spuren Dibromoxychinolin enthalten sind, für sich sammelt und als ein unreines gemischtes Präparat etwa bei einer neuen Darstellung wieder in den Reinigungsprocess einführt. Uebrigens kann man die beiden Bromprodukte auch durch Behandlung der freien Basen mit Wasserdampf mittelst fractionirter Destillation verhältnissmässig leicht trennen. Die Monobromverbindung geht zuerst und ziemlich rasch über, das Dibromprodukt ist merklich schwerer überzutreiben und geht erst später, wenn das erstere bereits vollkommen übergetrieben ist, und viel langsamer über, so dass man den richtigen Punkt, wann die Vorlage zur Erzielung der Trennung gewechselt werden muss, leicht treffen kann. Der Schmelz-

punkt des Uebergehenden, der anfangs gegen 124° beträgt, steigt dann auf 196°.

ana-Brom-o-oxychinolin:



Diese Verbindung ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löst sich in kochendem Wasser dagegen reichlich auf und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung in kleinen, farblosen Nädelchen, die sich beim Trocknen zu einem blendendweissen Filz zusammenpressen; aus weingeistiger Lösung können kräftigere, glänzende Krystallnadeln, die dann aber meistens etwas gefärbt sind, erhalten werden; beim schnellen Sublimiren entsteht leicht eine wollige, aus undeutlichen Kryställchen bestehende Sublimationsmasse, beim langsamen, vorsichtigen Sublimiren erzielt man aber schöne, glänzende, farblose, deutliche Krystalle, die die Form von platten, breiten Nadeln oder von Blättchen zeigen. Alle diese Präparate haben den Schmelzp. 124° (uncorr.)

Wenn man bei der Reindarstellung des ana-Brom-o-oxychinolins aus dem Gemenge, welches man, wie oben beschrieben, bei der Substitution stets erhält, nicht sorgfältig genug zu Werke geht, so erhält man leicht ein durchaus farbloses Präparat, welches auf Grund seines Aeusseren, und zumal es einen ziemlich constanten, durch wiederholtes Umsublimiren nur von 111° auf 116° steigenden Schmelzpunkt zeigte und bei dem öfteren Umsublimiren wiederholt in der gleichen, keine erkennbaren Nadeln, sondern eine wollartige Masse bildenden Form erhalten wurde, zunächst wohl für ein zweites, isomeres Monobrom-o-oxychinolin angesprochen werden musste. Dennoch ist dasselbe kein neuer, einheitlicher Körper, vielmehr geht es durch Reinigen nach einer der oben beschriebenen Methoden sofort in das reine ana-Bromderivat des o-Oxychinolins mit dem Schmelzp. 124° über, ohne dass sich dabei eine bestimmte Substanz als die, die ab-

weichenden Eigenschaften bedingende Verunreinigung auffinden liess. Nach den folgenden, von Hrn. Matteoschat, der sich mit diesem Präparat eingehender beschäftigt hat, ausgeführten Analysen:

	Berechnet für $C_9H_5.Br.OH.N$:	Gefunden:
Br	35,71	36,20 %;

und für das wasserfrei krystallisirende Platindoppelsalz:

	Berechnet für $(C_9H_6BrNO.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	22,8	22,38 %,

besteht die Verunreinigung in einer kleinen Menge von Dibromoxychinolin. Interessant ist es, dass wir bei 3—4maliger Wiederholung der Darstellung stets wieder zu demselben unreinen Präparat mit scheinbar constanten Eigenschaften gelangen konnten, und offenbar liegt hier auch wieder einer von den in der Chinolinreihe, wie es scheint, besonders häufigen Fällen vor, dass gewisse Verbindungen bestimmte Verunreinigungen in sehr geringer, die Zusammensetzung kaum über die analytische Fehlergrenze hinaus ändernder Menge mit Vorliebe aufnehmen und unter Annahme constanter oder nahezu constanter Eigenschaften (wie Schmelzpunkt, Form, Löslichkeit etc.) den meisten Reinigungsmitteln gegenüber so energisch festhalten, dass diese unreinen Präparate wie eigene, einheitliche Individuen erscheinen können. Eins der prägnantesten derartigen Beispiele hierhergehöriger Verbindungen bietet jedenfalls das o-p-γ-Tribromchinolin[1]), das auf ganz verschiedene Weisen constant in der verunreinigten Form mit dem Schmelzp. 173° bis 175° erhalten wird und bis jetzt nur durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure aus dieser unreinen Form sicher gereinigt werden kann.

Wird die salzsaure Lösung des ana-Brom-o-oxychinolins mit Platinchlorid versetzt, so entsteht je nach Concentration und Temperatur des Flüssigkeitsgemisches sofort oder nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von Platindoppelsalz in kleineren oder grösseren Krystallnädelchen; dieselben enthalten kein Krystallwasser, Analyse s. weiter unten.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 42, 334.

Die Ortsbestimmung des bei der Bromirung des o-Oxychinolins entstehenden Monobromproduktes ist, nachdem durch die Permanganatoxydation, welche unbromirte Pyridindicarbonsäure lieferte, festgestellt war, dass die Bromirung nicht im Pyridinring stattgefunden hat, dadurch einwandsfrei gewonnen, dass dieses Monobromoxychinolin identificirt worden ist mit dem synthetisch dargestellten ana-Brom-o-oxychinolin. — Und zwar ist die Synthese dieser letzteren Verbindung auf zwei Wegen von mir in Gemeinschaft mit Matteoschat[1]) ausgeführt worden: Einmal nämlich aus o-Oxy-a-m-bromanilin auf dem Wege der Skraup'schen Methode mit Glycerin und Schwefelsäure und zweitens aus dem ana-Amido-o-oxychinolin über die Diazoverbindung nach der Sandmeyer'schen Methode durch Einführung von Brom für den Amidorest. Indem ich die genauere eingehende Beschreibung dieser Untersuchungen einem besonderen Aufsatz vorbehalte, sei hier nur erwähnt, dass wir dieses ana-Amido-o-oxychinolin sowohl aus dem ana-Nitrosoderivat, wie auch aus dem ana-Nitroderivat des o-Oxychinolins — beide durch directe Reaction aus dem o-Oxychinolin gewonnen — dargestellt haben. — Das so aus drei verschiedenen Muttersubstanzen dargestellte ana-Brom-o-oxychinolin schmilzt bei 124° und zeigt sich überhaupt in jeder Hinsicht mit der oben beschriebenen, durch directe Bromirung erhaltenen Verbindung identisch.

Die folgenden Analysen sind von Hrn. Matteoschat ausgeführt.

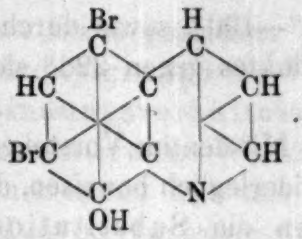
	Berechnet für $C_9H_5Br.OH.N$:	Gefunden:
Br	35,71	35,6 %—35,54 %—35,27 %.

	Berechnet für $(C_9H_5BrNO.HCl)_2.PtCl_4$ [2]):	Gefunden:
Pt	22,8	21,9 %—22,8 %.

[1]) Ad. Matteoschat, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891. Noch nicht im Druck erschienen, hat bis jetzt nur im Manuscript der hiesigen philosoph. Facultät vorgelegen.

[2]) Das Doppelsalz ist wassserfrei.

ana-m-Dibrom-o-oxychinolin:



Zur Darstellung dieser Verbindung sei noch nachgetragen, dass, wenn man die directe Bromirung des o-Oxychinolins in Eisessiglösung ausgeführt hat, in der von dem ausgeschiedenen gelben Salz getrennten Reactionsmutterlauge noch eine ziemliche Menge des gebildeten Dibromoxychinolins gelöst enthalten ist, die man durch Versetzen der Eisessiglösung mit viel Wasser ausscheidet und auf die angegebene Weise durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Wasser rein erhält. — Das Dibrom-o-oxychinolin ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig und Alkohol. Am besten krystallisirt es aus Weingeist, aus dem es in glänzenden, feinen, meist etwas gelblichen Nadeln erhalten wird; sonst bildet es meist dünne Nädelchen, die in Flocken sich ausscheiden und zu einem glanzlosen Filz sich zusammenpressen. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zu schönen, langen, farblosen Nadeln. Sein Schmelzpunkt ist 196° (uncorr.)

	Berechnet für $C_9H_4.Br_2.OH.N$:	Gefunden:
Br	52,48	53,1 %—52,8 %.

In Betreff der Ortsbestimmung für das zweite Bromatom haben wir bis jetzt direct nur nachgewiesen, dass dasselbe ebenfalls nicht in den Pyridinring eingetreten, sondern an den Benzolkern gebunden ist, also, da es der Orientirung durch die Hydroxylgruppe gefolgt ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, oder eigentlich zweifellos, als in die m-Stellung des Chinolinkerns (d. h. orthoständig zum Hydroxyl) getreten angesprochen werden muss. Aus 3 Grm. Dibromoxychinolin wurden durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat über 1 Grm. reiner absolut bromfreier Pyridindicarbonsäure (gegenüber der theoretischen Berechnung = 1,6 Grm.) gewonnen, die durch ihre Schmelzerscheinungen bei

180°—190°, sowie durch den Schmelzpunkt ihres Zersetzungsproduktes gegen 228° sicher definirt ist.

Mit den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen, welche unwiderleglich beweisen, dass für das p-, wie für das o-Oxychinolin die Substitution der zwei zuerst eintretenden Bromatome immer durch die Hydroxylgruppe auf die Benzolseite gezogen wird, sogar wenn das für den Substitutionsvorgang in Action tretende Brom vorher additionell an den Pyridinring angelagert ist, — haben unsere Untersuchungen in dieser Richtung durchaus nicht ihren Abschluss erreicht. Vielmehr sind es eine ganze Reihe neuer interessanter Fragen, die zur Fortsetzung dieser Versuche auffordern. Zunächst seien die folgenden Gesichtspunkte angedeutet:

Wird das oben beschriebene gelbe ana-Brom-p-oxychinolinhydrobromat in Chloroform suspendirt und wiederum mit 1 Mol. Brom versetzt, so entsteht wieder ein ziegelrothes Bibromadditionsprodukt, das unverkennbar wesentlich beständiger ist, als das entsprechende Hydrobromatbibromid des nicht bromirten p-Oxychinolins. Allmählich zersetzt sich dasselbe aber doch auch und liefert unter Bromwasserstoffentwicklung gelbe Krystalle von bromwasserstoffsaurem Bibromoxychinolin, in welchem letzteren das zweite Bromatom in die meta-Stellung des Chinolinkernes getreten ist. (Mit der nähern Untersuchung dieser Verbindung sind wir eben noch beschäftigt.) Dieses gelbe ana-m-Bibrom-p-oxychinolinhydrobromat liefert nun, wie wir bereits festgestellt haben, wieder ein rothes Additionsprodukt mit zwei Atomen Brom, und nun wirft sich die Frage auf, wie wird die Zersetzung dieser Verbindung verlaufen? Wird jetzt, da das Substitutionsstreben seitens des Hydroxyls am Benzolring befriedigt ist, einfach Substitution in der γ-Stellung des Pyridinrings erfolgen? Ferner: wie werden sich diese Bibromoxychinoline gegen Brom in Eisessig oder Chloroform ohne Gegenwart von Bromwasserstoff verhalten? Werden dann Zincke'sche Ketobromide entstehen etc.? — Mögen jedoch in dieser Richtung die Ergebnisse sich gestalten, wie immer, — eine andere Ueberlegung führt zu folgenden Fragen Nachdem festgestellt ist, dass in den beiden Oxychinolinen

für die substituirende Einführung von Brom gegenüber dem überwiegenden Einfluss der Hydroxylgruppe die Verschiedenheiten in den inneren Bindungsverhältnissen des Chinolinkernes ebenso wie die orientirende Wirkung des Chinolinstickstoffs total zurücktreten, legt sich der Gedanke nahe, diese Wirkung der Hydroxylgruppe durch Aetherificirung derselben mit Alkylen oder Säureresten abzuschwächen und derartige Aether unter verschiedenen Umständen der Einwirkung des Broms zu unterwerfen. — Auch diese Versuche sind bereits in Angriff genommen.

Freiburg i. B., September 1891.

XCVI. Ueber Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- und Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-m-chlorphenylhydrazine und Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und E. G. Mühe.

I. m-Chlorphenylhydrazin, $C_6H_4Cl^{(3)}.NH^{(1)}—NH_2$.

Zur Darstellung des m-Chlorphenylhydrazins wurden je 25 Grm. m-Chloranilin in 400 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 aufgelöst, und zu der auf $-10°$ abgekühlten Lösung 14 Grm. Natriumnitrit, aufgenommen in 100 Grm. Wasser, unter fortwährendem Umrühren hinzugefügt. Bei der dann weiter in der Kälte erfolgenden Reduction des entstandenen m-Chlordiazobenzolchlorids mit 89 Grm. Zinnchlorür, gelöst in 100 Grm. Salzsäure (spec. Gew. 1,19), wird eine dicke, breiige Masse erhalten, die wohl vorzüglich durch Ausscheidung des Zinnchloriddoppelsalzes des salzsauren m-Chlorphenylhydrazins bedingt wird. Um die Zinnverbindungen vom salzsauren Salz der Base möglichst zu trennen, wurde der Krystallbrei mit conc. Salzsäure behandelt. Nach dem Absaugen der Säure wurde das restirende Salz in wenig Wasser aufgenommen und so lange mit einer conc. Aetzalkalilösung versetzt, bis stark alkalische Reaction der wässrigen Flüssigkeit eintrat. Das

m-Chlorphenylhydrazin scheidet sich bei dieser Operation als braunrothes Oel ab, dessen Farbe bald nachdunkelt; ein grösserer Ueberschuss von Aetzalkali ist bei derselben aus dem Grunde zu vermeiden, weil das Hydrazin in demselben löslich ist. Der Siedepunkt des m-Chlorphenylhydrazins liess sich nicht genau feststellen, da sich dasselbe zersetzt, sobald man die Temperatur auf 200°—220° steigert.

Das salzsaure m-Chlorphenylhydrazin ist löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in conc. Salzsäure; es krystallisirt in weissen Blättchen, die bei 235°—236° schmelzen.

II. Pikryl-m-chlorphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. Pikryl-m-chlorphenylhydrazin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.NH.C_6H_4Cl(m)$.

Die beste Ausbeute von Pikryl-m-chlorphenylhydrazin erhält man, wenn man 20 Grm. m-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) mit 17 Grm. Pikrylchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung kalt oder warm zur Einwirkung bringt; geringer ist dieselbe, wenn man nur 10 Grm. der Base (1 Mol.) verwendet. — Bei der Vereinigung der alkoholischen Lösungen tritt sofort intensive Rothfärbung der Flüssigkeit ein, und nach kurzer Zeit schon gesteht dieselbe zu einem Krystallbrei von kleinen, rothen Nädelchen. Zur Reinigung der erhaltenen Verbindung wird das Krystallmagma abgesogen und darauf mit Aether und schliesslich mit warmem Wasser vollständig ausgewaschen.

Das Pikryl-m-chlorphenylhydrazin lässt sich auch in der Weise gewinnen, dass man alkoholische Lösungen von Pikrylchlorid (1 Mol., 1,6 Grm.) und salzsaures m-Chlorphenylhydrazin (1 Mol., 1 Grm.) heiss vereinigt; die Ausbeute von der zu erzielenden Substanz ist in diesem Falle unbefriedigend.

Pikryl-m-chlorphenylhydrazin krystallisirt in kleinen, röthlichen Nädelchen, die unter dem Mikroskop in Form länglicher Prismen erscheinen; sein Zersetzungspunkt liegt bei 177° bis 178°. Lösungsmittel dieser Substanz sind: Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform etc.; zum Zweck der Reinigung ist von denselben indessen nur der Alkohol zu empfehlen.

Eine Verbrennung des Pikryl-m-chlorphenylhydrazins lieferte folgende Daten:

	Berechnet auf $C_{12}H_5ClN_5O_6$:	Gefunden:
C	40,74	41,19 %
H	2,26	2,54 „.

2. Pikryl-m-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_4Cl(m)$.

Pikryl-m-chlorphenylhydrazin lässt sich durch Behandlung mit alkoholischer Jodlösung, sowie durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder Chromsäure leicht in die entsprechende Azoverbindung überführen. Eine bewährte Darstellung des Pikryl-m-chlorazobenzols ist die folgende: In eine Eisessig-Chromsäurelösung trage man das feingepulverte Pikryl-m-chlorphenylhydrazin nach und nach unter Umschütteln ein; die Oxydation beginnt sogleich und ist schon nach einmaligem Aufkochen der Lösung beendet. Die mit Wasser ausgefällte breiige, ziegelrothe Masse wird nach dem Abfiltriren mit Wasser ausgewaschen und darauf aus Eisessig umkrystallisirt. Das Pikryl-m-chlorazobenzol krystallisirt in Form von ziegelrothen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 138°—139° liegt. Lösungsmittel dieser Verbindung sind: Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform etc.

Das Resultat einer Verbrennung vorstehender Substanz ist das folgende:

	Berechnet auf $C_{12}H_6ClN_5O_6$:	Gefunden:
C	40,9	41,1 %
H	1,7	2,1 „.

3. Dinitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_2(NO) . N_2 . C_6H_4Cl(m)$.

Kocht man z. B. 10 Grm. Pikryl-m-chlorphenylhydrazin $^1/_2$ Stunde lang mit Eisessig am Rückflusskühler, so geht dasselbe in obige Mononitrosoverbindung über, die gereinigt, in goldgelben Prismen oder Blättchen krystallisirt. — Das Dinitromononitrosophenyl-m-chlorazobenzol hat den Schmelzpunkt 204°—205°; dasselbe ist in Eisessig, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich.

Folgende Analysen sind von der Verbindung ausgeführt worden:

	Berechnet auf $C_{12}H_6ClN_5O_5$:	Gefunden:
C	42,92	42,59 %
H	1,79	2,08 „
N	20,08	19,99 „.

4. Dinitroso-nitro-phenyl-m-chlorazobenzol,
$C_6H_2(NO)_2(NO_2).N_2.C_6H_4Cl$ (m).

Das Dinitrosonitrophenyl-m-chlorazobenzol entsteht aus dem Pikryl-m-chlorphenylhydrazin, wenn man letzteres mit Alkohol in Röhren einschmilzt und 3—4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Art der Umsetzung ist bekannt; dass sie sich vollzogen hat, erkennt man beim Oeffnen der Röhren am Aldehydgeruch. Reinigt man das Reductionsprodukt durch Kochen mit Eisessig in Gegenwart von Thierkohle, so gewinnt man es in schönen, gelben Blättchen, die bei 184° (uncorr.) schmelzen. Lösungsmittel dieser Verbindung sind: Eisessig, Benzol, Chloroform etc.

Analyse des Dinitrosonitrophenyl-m-chlorazobenzols:

	Berechnet auf $C_{12}H_6ClN_5O_4$:	Gefunden:
C	45,07	45,3 %
H	1,87	2,08 „.

5. Dinitronitrosophenyl-nitro-m-chlorazobenzol,
$C_6H_2(NO)(NO_2)_2.N_2.C_6H_3Cl(NO_2)$.

Uebergiesst man Dinitronitroso-m-chlorazobenzol mit der 6—10fachen Menge Salpeterschwefelsäure, dargestellt durch Mischung gleicher Theile rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und englischer Schwefelsäure, so beginnt die Nitrirung sofort, und dieselbe ist vollendet, sobald man das Reactionsgemisch bis zum Kochen erhitzt; giesst man dasselbe nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich die nitrirte Verbindung in Form gelber Flocken aus. Erst durch öfteres Aufnehmen des Trinitronitroso-m-chlorazobenzols in Eisessig erhält man es so rein, dass es den const. Zersetzungspunkt 194° zeigt; bei 120° fängt es bereits an zusammenzusintern. In Eisessig, Benzol und Chloroform ist das Nitroprodukt leicht, in kochendem Alkohol und Aether dagegen sehr schwer löslich; dasselbe ist ein amorphes, gelbes Pulver.

Eine Verbrennung lieferte folgende Daten:

	Berechnet auf $C_{12}H_5ClN_6O_7$:	Gefunden:
C	37,84	37,52 %
H	1,3	1,64 „.

6. Pikryl-nitro-m-chlorazobenzol (Tetranitro-m-chlorazobenzol), $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_3Cl(NO_2)$.

Das Pikryl-nitro-m-chlorazobenzol ist ein in schönen gelben Blättchen krystallisirender Körper, dessen Zersetzungspunkt zwischen 124°—125° liegt. Als vorzüglichstes Lösungsmittel für diese Verbindung ist Eisessig zu erwähnen, darauf folgen Toluol und Benzol; in Alkohol, Aether und Chloroform ist sie schwer löslich.

Zur Darstellung dieses hochnitrirten Produktes koche man Trinitro-m-chlorbenzol mit einem grossen Ueberschuss von Salpeterschwefelsäure einige Stunden am Rückflusskühler, giesse das Reactionsgemisch in Wasser und krystallisire die gelbbraunen, voluminösen Flocken so lange aus Eisessig um, bis der Zersetzungspunkt constant bleibt.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet auf $C_{12}H_5ClN_6O_8$:	Gefunden:
N	21,15	21,49 %.

Versuche, das Dinitroso-nitrophenyl-m-chlorazobenzol zu nitriren, sind bis jetzt misslungen; es konnte selbst dann kein Erfolg verzeichnet werden, wenn obige Verbindung mit der 10fachen Menge Salpeterschwefelsäure eine längere Zeit gekocht wurde.

III. o-p-Dinitrophenyl-m-chlorphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. o-p-Dinitrophenyl-m-chlorphenylhydrazin, $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . NH . C_6H_4Cl$ (m).

Es ist bekannt, dass sich das α-Dinitrochlorbenzol mit den salzsauren Salzen aromatischer Hydrazine nicht umsetzt. Die obige Verbindung wurde deshalb in der Weise erzeugt, dass alkoholische Lösungen von α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) und m-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) einige Zeit am Rückflusskühler gekocht wurden. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich aus derselben das α-Dinitrophenyl-m-chlorphenylhydrazin nach und nach in wohl ausgebildeten Krystallen ab, die durch Waschen mit Alkohol und Wasser, und schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig

(Fortsetzung auf S. 458.)

Tabelle über Farbe, Form, Löslichkeit et

	Verbindungen	Formel
1.	m-Chlorphenylhydrazin	$C_6H_4ClNH.NH_2$
2.	Salzsaures m-Chlorphenylhydrazin	$C_6H_4ClNH.NH_2, HCl$
3.	Pikryl-m-chlorphenylhydrazin	$C_6H_4ClNHNHC_6H_2(NO_2)_3$
4.	o-p-Dinitrophenyl-m-chlorphenylhydrazin	$C_6H_4ClNHNHC_6H_3(NO_2)_2$
5.	Trinitronitrosoazobenzolphenylhydrazin	$C_6H_5NH.NHC_6H_2(NO_2)N=N.C_6H_2NO(NO_2)_2$
6.	Trinitronitrosoazobenzol-m-chlorphenylhydrazin	$C_6H_4ClNH.NHC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_2NO(NO_2)_2$
7.	Tetranitroazobenzolphenylhydrazin	$C_6H_5NH.NHC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_2(NO_2)_3$
8.	Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin	$C_6H_4ClNH.NHC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_2(NO_2)_3$
9.	Trinitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin	$C_6H_4ClNH.NH.C_6H_3(NO_2)N=NC_6H_3(NO_2)_2$
10.	Pentanitrodisazobenzolphenylhydrazin	$C_6H_5N.NC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_2(NO_2)_2$ (H H)
11.	Dinitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_2(NO_2)_2NO$
12.	Nitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_3(NO)NO_2$
13.	Dinitronitrosophenylnitro-m-chlorazobenzol	$C_6H_3Cl(NO_2)N=NC_6H_2NO(NO_2)_2$
14.	Dinitrosonitrophenyl-m-chlorazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_2(NO)_2NO_2$
15.	Dinitrosophenyl-m-chlorazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_3(NO)_2$
16.	Trinitrophenyl-m-chlorazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_2(NO_2)_3$
17.	Dinitrophenyl-m-chlorazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_3(NO_2)_2$
18.	Trinitrophenylnitro-m-chlorazobenzol	$C_6H_3ClNO_2N=NC_6H_2(NO_2)_3$
19.	Dinitrophenylnitro-m-chlorazobenzol	$C_6H_3ClNO_2N=NC_6H_3(NO_2)_2$
20.	Dinitrodinitrosodisazobenzol	$C_6H_5N=NC_6H_3(NO)N=NC_6H_2NO(NO_2)_2$
21.	Trinitronitrosodisazobenzol	$C_6H_5N=NC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_2NO(NO_2)_2$
22.	Dinitrodinitroso-m-chlordisazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_3(NO)N=NC_6H_2(NO_2)_2(NO)$
23.	Nitrotrinitrosodisazobenzol	$C_6H_5N=NC_6H_3(NO)N=NC_6H_2(NO)_2NO_2$
24.	Tetranitro-m-chlordisazobenzol	$C_6H_4ClN=NC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_2(NO_2)_3$
25.	Pentanitro-m-chlordisazobenzol	$C_6H_3ClNO_2N=NC_6H_3(NO_2)N=NC_6H_2(NO_2)_3$
26.	Nitronitroso-m-chlorazoxybenzol	$C_6H_4ClN-NC_6H_3NO_2(NO)$ (O)

...eit etc. folgender Verbindungen.

...arbe, Form	Schmelzp.	Zrsp.	Wasser	Alkohol	Eisessig	Benzol	Aether	Chloroform
...elb gef. Oel	—		unlöslich	leicht lösl.	—	Toluol, l. l.	leicht löslich	leicht löslich
...eisse kryst. Blättchen	235° bis 236°	—	h., l.; conc. Salzs. unlösl.	heiss, leicht löslich	—	unlöslich	wenig lösl.	kalt, unlösl. heiss, k. lösl.
...anzenförm.	—	177° bis 178°	unl.; verd. S. u. Alkal. unl.	schwer lösl.	heiss, sehr leicht lösl.	leicht löslich	heiss, löslich	leicht löslich
...othe Prism.								
...gelb-röthl., ...eiche N. u. ...hom. Prism.	151° bis 152°	—	unlöslich	heiss, leicht löslich	heiss, leicht löslich	heiss, leicht löslich	—	heiss, leicht löslich
...othbraun, amorph	—	130°	unlöslich	schwer lösl.	leicht löslich	leicht löslich	kaum löslich	leicht löslich
gelbbraun, amorph	—	169° bis 170°	unlöslich	schwer lösl.	leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
...röthlichbr., ...ast amorph	—	193°	heiss, löslich	kaum lösl.	leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
...dunkelbr., amorph	—	205° bis 206°	unlöslich	schwer lösl.	leicht löslich	heiss, leicht löslich	—	heiss, leicht löslich
...gelblichbr., ...ast amorph	—	127° bis 128°	unlöslich	fast unlösl.	löslich	zieml. leicht löslich	—	löslich
...rothbraun, amorph	—	144°	unlöslich	wenig löslich	heiss, löslich	heiss, leicht löslich	—	unter Erw., löslich
...Prismen und goldgelbe Blättchen	204° bis 205°	—	unlöslich	heiss, löslich	leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
...chwefelgelbe ...eidenf. Nad.	202°	—	unlöslich	heiss, löslich	heiss, leicht löslich	—	—	löslich
...gelbes amor- ...phes Pulver	—	194°	unlöslich	kaum löslich	unter Erwärmen l. l.	heiss, leicht löslich	kaum löslich	heiss, leicht löslich
...elbe Blättch., Prismen	183°, 184° 185°	—	unlöslich	kaum löslich	leicht löslich	leicht löslich	kaum löslich	leicht löslich
...eisse, weiche Nadeln	159°	—	unlöslich	schwer lösl.	heiss, leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
ziegelrothe Blättchen	138° bis 139°	—	unlöslich	heiss, leicht löslich	warm, leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
gut ausgeb. ...arminr. Nad.	122° bis 123°	—	unlöslich	zieml. leicht löslich	leicht löslich	—	—	leicht löslich
gelbe, flim- mernde Blättchen	—	124° bis 125°	unlöslich	heiss, etwas löslich	unt. Erwärm. leicht löslich	in Toluol heiss, löslich	Spuren lösl.	etwas löslich
...elblichrothe Nädelchen	—	165°	unlöslich	Spuren lösl.	leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
...ocker, fast amorph	—	158°	unlöslich	heiss, löslich	zieml. leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
braungelb, amorph	—	156°	unlöslich	heiss, löslich	heiss, leicht löslich	leicht löslich	kaum löslich	leicht löslich
...grünlich gelb, amorph	—	225° bis 226°	unlöslich	heiss, kaum löslich	sehr leicht löslich	leicht löslich	Spuren lösl.	leicht löslich
hellbraun, amorph	—	175° bis 176°	unlöslich	zieml. leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	—	leicht löslich
...dunkelr. un- ...deutl. Prism.	—	91°	unlöslich	spurenweis	leicht löslich	zieml. leicht löslich	—	zieml. leicht löslich
...hellgelbe, un- ...deutl. Kryst.	—	157°	unlöslich	schwer lösl.	leicht löslich	löslich	—	leicht löslich
hellgelbe, feine Nadeln	166° bis 167°	—	unlöslich	fast unlösl.	zieml. leicht löslich	löslich	kaum löslich	löslich

gereinigt wurden. Die schönen, gelben, rhombischen Prismen dieser Verbindung haben den Schmelzpunkt 151°—152°; sie löst sich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform und ist so beständig, dass sie mit Alkohol im Rohr auf 120° erhitzt werden kann, ohne dass Reduction eintritt.

Das Ergebniss einer Verbrennung der reinen Substanz ist folgendes:

	Berechnet auf $C_{12}H_9ClN_4O_4$:	Gefunden:
C	46,75	46,3 %
H	2,92	2,7 „.

2. α-Dinitrophenyl-m-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_4Cl$ (m).

Zu der vorstehenden Verbindung gelangt man, wenn man das α-Dinitrophenyl-m-chlorphenylhydrazin in Eisessig mit Chromsäure oder in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd oxydirt; sie krystallisirt aus Alkohol in feinen, rothen Nädelchen, aus Eisessig dagegen in grossen, wohlausgebildeten Krystallen. — Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 122°—123°.

Eine Verbrennung ergab die auf die Formel $C_{12}H_7ClN_4O_4$ stimmenden Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	46,98	46,9 %
H	2,28	1,88 „.

3. Nitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO_2)(NO) . N_2 . C_6H_4Cl$ (m).

Der Schmelzpunkt des Nitronitroso-m-chlorazobenzols liegt bei 202°; es krystallisirt in schwefelgelben, feinen Nadeln, die sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig auflösen. Die Verbindung wird gewonnen durch längeres Kochen des entsprechenden Hydrazins mit Eisessig.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{12}H_7ClN_4O_5$:	Gefunden:
C	49,65	49,6 %
H	2,41	2,5 „.

4. o-p-Dinitrosophenyl-m-chlorazobenzol,
$C_6H_3(NO)_2 . N_2 . C_6H_4Cl$ (m).

Da das o-p-Dinitrophenyl-m-chlorphenylhydrazin ein recht beständiger Körper ist, so muss man dasselbe, wenn es zu obiger Verbindung reducirt werden soll, mit Alkohol in Röhren einschmelzen und gegen 6 Stunden lang auf 150° erhitzen. Die abgeschiedene, dunkle, amorphe Substanz wird gereinigt durch Kochen mit Eisessig und Thierkohle, wodurch sie in weissen, weichen Nadeln erhalten wird. Das Dinitroso-m-chlorazobenzol schmilzt bei 159°; es ist schwierig in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform löslich.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{12}H_7ClN_4O_2$:	Gefunden:
C	52,45	52,3 %
H	2,55	2,6 „.

5. o-p-Dinitrophenyl-nitro-m-chlorazobenzol,
$C_6H_3(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_3(NO_2)Cl$ (m).

Das vorstehende Trinitro-m-chlorazobenzol bildet sich leicht, wenn man das Dinitro-m-chlorazobenzol mit der 5 fachen Gewichtsmenge Salpeterschwefelsäure versetzt und gelinde erwärmt. Die durch Wasser aus dem Reactionsgemisch ausgefällten, gelben Flocken wurden durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. — Das Trinitro-m-chlorazobenzol hat den Zersetzungspunkt 165°; es ist in Alkohol schwer löslich.

Analysen:

	Berechnet auf $C_{12}H_6ClN_5O_6$:	Gefunden:
C	41,02	41,67 %
H	1,71	2,21 „
N	19,94	20,00 „.

6. Nitronitrosophenyl-m-chlorazoxybenzol,
$C_6H_3(NO_2)(NO) . N{-}N . C_6H_4Cl$ (m).
$\quad\quad\quad

bezüglichen Oxydationsversuchen ausgeführt. Durch dieselben wurde Folgendes constatirt:

a) Kocht man Nitronitroso-m-chlorazobenzol mit Eisessig und einem grossen Ueberschuss von Chromsäure bis intensive Grünfärbung der Lösung eingetreten ist, so lässt sich aus derselben mit Wasser eine hellgefärbte Verbindung ausfällen, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in hellgelben, feinen Nadeln krystallisirt, die bei 166°—167° schmelzen. — Die neue Verbindung hat die procentische Zusammensetzung des Dinitro-m-chlorazobenzols, sie ist aber mit demselben nicht identisch, sondern isomer, denn ihre Eigenschaften unterscheiden sich von denen jener Verbindung in Form, Farbe, sowie auch hinsichtlich des Schmelzpunktes. — Es ist somit keinem Zweifel unterworfen, dass bei der Oxydation des Nitronitroso-m-chlorazobenzols mit Chromsäure nicht die Nitroso-, wohl aber die Azogruppe oxydirt wird, die neue Verbindung muss als Nitronitroso-m-chloraz o x y benzol angesprochen werden.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{12}H_7ClN_4O_4$:	Gefunden:
C	46,98	46,8 %
H	2,28	2,4 „ .

b) Dinitroso-m-chlorazobenzol, Dinitrosomononitro-m-chlorazobenzol und Dinitronitroso-m-chlornitrobenzol gelang es nicht, mit Eisessig-Chromsäure zu oxydiren; ob diese Verbindungen auch anderen Oxydationsmitteln zu widerstehen vermögen, soll experimentell festgestellt werden.

IV. Azobenzol-phenylhydrazine und Derivate derselben.

a) Trinitronitrosoazobenzol-phenylhydrazin und Derivate desselben.

1. Trinitronitrosoazobenzol-phenylhydrazin, $C_6H_5(NH)_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_2(NO_2)_2(NO)$.

Versetzt man Trinitronitroso-m-chlorazobenzol (1 Mol.; 1 Grm.), nachdem man dasselbe mit Alkohol übergossen hat, mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin (2 Mol.; 0,618 Grm.) und erhitzt das Gemisch zum Kochen, so löst sich das Trinitronitroso-m-chlorazobenzol und wird durch das Hydrazin umgesetzt. Nach längerem Stehen oder auch beim

Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich die neue complicirte Verbindung aus; zu ihrer Reinigung ist sie abzufiltriren, mit verdünnter Salzsäure und warmem Wasser auszuwaschen und auf einem Thonteller zu trocknen.

Das Trinitronitrosoazobenzol-phenylhydrazin wird in Form eines amorphen, rothen Pulvers erhalten, das sich bei 130° zersetzt; es ist in Alkohol, Chloroform und Eisessig löslich.

Eine Verbrennung des erhaltenen Produktes ergab folgende Resultate:

	Berechnet auf $C_{18}H_{12}N_8O_7$:	Gefunden:
C	47,78	47,3 %
H	2,06	2,6 „ .

2. Dinitro-dinitroso-disazobenzol, $C_6H_2(NO)(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_3(NO) . N_2 . C_6H_5$.

Beim Aufkochen des Trinitronitrosoazobenzolphenylhydrazins mit Alkohol tritt Lösung und baldige Umsetzung unter Wasserabspaltung ein. Bei der Ausfällung des neuentstandenen Produktes mit Wasser werden gelblichbraune Flocken erhalten, die durch Aufnehmen in Eisessig zu reinigen sind.

Das Dinitro-dinitroso-disazobenzol ist ein gelbbrauner amorpher Körper, der sich bei 158° zersetzt; es ist in Chloroform und Eisessig leicht löslich.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{18}H_{10}N_8O_6$:	Gefunden:
C	49,76	49,6 %
H	2,3	1,9 „ .

3. Mononitro-trinitrosodisazobenzol, $C_6H_2(NO_2)(NO)_2 . N_2 . C_6H_3(NO) . N_2 . C_6H_5$.

Die Darstellung dieser Trinitrosoverbindung wurde in der folgenden Weise ausgeführt: Trinitronitrosoazobenzolphenylhydrazin wurde mit Alkohol in eine Glasröhre eingeschlossen und 3 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die erhaltene, dunkelbraune, feste Masse wurde in Eisessiglösung mit Thierkohle gekocht, wodurch sie einen lichteren Teint annahm.

Das Nitrotrinitrosodisazobenzol ist in ein amorpher, hellbrauner Körper, der bei 175°—176° unter Zersetzung schmilzt; es ist schwierig in Alkohol, leichter in Eisessig und Chloroform löslich.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{18}H_{10}N_8O_5$:	Gefunden:
C	51,67	51,34 %
H	2,39	2,9 „.

b) Trinitronitrosoazobenzol-m-chlorphenylhydrazin, $C_6H_2(NO)(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . NH . NH . C_6H_4Cl$ (m).

Die Hydrazinirung erfolgte auch in diesem Falle dadurch, dass Trinitronitroso-m-chlorazobenzol kurze Zeit mit einer alkoholischen Lösung von m-Chlorphenylhydrazin aufgekocht wurde. Nach längerem Stehen scheidet sich aus dem filtrirten Reactionsgemisch ein hellbrauner, pulveriger Körper ab, der durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser zu reinigen ist; nach dem Trocknen zeigt derselbe einen Zersetzungspunkt von 169°–170°. — Das Trinitronitrosoazobenzol-m-chlorphenylhydrazin löst sich schwierig in Alkohol, leichter dagegen in Chloroform, Benzol und Eisessig auf. Für Reinigungszwecke kann Eisessig aber aus dem Grunde nicht für dieses Hydrazin verwendet werden, weil derselbe beim Kochen sehr leicht Umsetzung desselben veranlasst.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{18}H_{11}ClN_8O_7$:	Gefunden:
C	44,44	44,90 %
H	2,2	2,09 „.

c) Tetranitroazobenzol-phenylhydrazin, $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . NH . NH . C_6H_5$.

Die Ausgangsmaterialien für vorstehende Verbindung sind Tetranitro-m-chlorazobenzol und Phenylhydrazin; auf je 1 Grm. des ersteren wurden 0,26 Grm. der Base in alkoholischer Lösung zur Umsetzung gebracht.

Das Tetranitroazobenzol-phenylhydrazin ist ein röthlich brauner, fast amorpher Körper, dessen Zersetzungspunkt bei 193° liegt; es ist schwierig in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig löslich. Interessant ist es, dass sich diese Verbindung auch in siedendem Wasser auflöst; mit Aether kann dieselbe der kalten wässrigen Lösung wieder entzogen werden. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Masse zeigt einen ganz anderen Zersetzungspunkt, als die zur Lösung gebrachte Substanz; es ist somit anzunehmen, dass siedendes Wasser das Tetranitroazobenzolphenylhydrazin umzusetzen vermag.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{18}H_{12}N_8O_8$:	Gefunden:
C	46,15	45,60 %
H	2,56	2,9 „.

d) Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin, $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . (NH)_2 . C_6H_4Cl$ (m).

Auch die vorstehende Verbindung wird auf dem gewöhnlichen Wege erhalten; es erfordert je 1 Grm. der Nitrochlorazoverbindung 0,35 Grm. m-Chlorphenylhydrazin. Da indessen selbst durch längeres Kochen der alkoholischen Flüssigkeit eine vollkommene Umsetzung der vereinigten Körper deshalb nicht erzielt werden konnte, weil ein Theil des Tetranitro-m-chlorazobenzols ungelöst blieb, so wurde der Rückstand abfiltrirt und abermals mit alkoholischer m-Chlorphenylhydrazinlösung behandelt. — Aus den alkoholischen Filtraten scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols dunkle, amorphe Massen von Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin ab, die durch salzsaures m-Chlorphenylhydrazin verunreinigt sind; zur Reinigung wasche man dasselbe mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol aus.

Weit vortheilhafter als Alkohol wird Benzol als Lösungsmittel bei der Darstellung des Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazins angwandt. Beim Kochen des Tetranitro-m-chlorazobenzols mit einer Benzollösung von m-Chlorphenylhydrazin löst sich dasselbe ziemlich leicht auf, und aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich ein dunkelgefärbtes Reactionsprodukt aus, das zunächst mit Alkohol und darauf mit Wasser zu reinigen ist.

Das Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin ist ein dunkelbrauner, amorpher Körper, der den Zersetzungspunkt 205°—206° zeigt; es schwärzt sich aber beim Erhitzen bereits bei 160°—170°. Lösungsmittel für dasselbe sind: Benzol, Toluol und Chloroform; aus Eisessig kann es nicht unzersetzt umkrystallisirt werden.

	Berechnet auf $C_{18}H_{11}ClN_8O_8$:	Gefunden:
C	42,89	42,33 %
H	2,38	2,06 „.

2. Tetranitro-m-chlordisazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_4Cl$ (m).

Trägt man Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin in eine Eisessig-Chromsäurelösung ein und erhitzt dieselbe bis zum Kochen, so wird es in Tetranitro-m-chlordisazobenzol umgewandelt. Giesst man die Lösung nach dem Erkalten in Wasser, so fällt ein röthlich gelbes, amorphes Produkt aus, das sich durch Umrühren und Digeriren zusammenballen und abfiltriren lässt. — Die neue Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt aus Eisessig in dunkelrothen, undeutlichen Prismen, deren Zersetzungspunkt schon bei 91° liegt.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{18}H_9ClN_8O_8$:	Gefunden:
C	43,20	43,2 %
H	1,8	2,2 „ .

3. Dinitro-dinitroso-m-chlordisazobenzol, $C_6H_2(NO)(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_3(NO) . N_2 . C_6H_4Cl$ (m).

Wird Tetranitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin einige Stunden lang mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung das Dinitrodinitroso-m-chlordisazobenzol in Form eines grünlichgelben, amorphen Pulvers aus; nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde dasselbe getrocknet und zeigte alsdann den Zersetzungspunkt 225°—226°. — Das Dinitro-dinitroso-m-chlordisazobenzol ist schwierig in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform löslich.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{18}H_9ClN_8O_6$:	Gefunden:
C	46,15	45,82 %
H	1,92	2,1 „ .

4. Pentanitro-m-chlordisazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_3(NO_2)Cl$ (m).

Die Nitration des Tetranitro-m-chlordisazobenzols vollzieht sich, wenn man dasselbe mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und der dreifachen Menge conc. Schwefelsäure übergiesst und darauf einige Stunden am Rück-

flusskühler erhitzt. Filtrirt man die so erhaltene Lösung durch Glaswolle in kaltes Wasser, so fallen gelbe Flocken aus, die sich durch Umrühren und Digeriren gut zusammenballen und abfiltriren lassen. Durch Umkrystallisiren der erhaltenen Verbindung aus Eisessig werden undeutliche gelbe Krystalle gewonnen, deren Zersetzungspunkt bei 157° liegt. In Eisessig, Benzol und Chloroform ist das Pentanitro-m-chlordisazobenzol ziemlich leicht, in Alkohol dagegen schwierig löslich.

Analysen:

	Berechnet auf $C_{18}H_8ClN_9O_{10}$:	Gefunden:
C	39,63	40,0 %
H	1,64	1,9 „
N	23,11	23,47 „ .

e) Trinitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin, $C_6H_3(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . NH . NH . C_6H_4Cl$ (m).

Dieses Hydrazin entsteht, wenn man Trinitro-m-chlorazobenzol (1 Mol.) mit Alkohol und m-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) versetzt und das Gemisch eine kurze Zeit kocht. Das erhaltene Produkt wird mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen.

Das Trinitroazobenzol-m-chlorphenylhydrazin ist ein gelblichbrauner, fast amorpher Körper, der sich bei 127°—128° zersetzt; beim Erhitzen sickert es schon gegen 118° zusammen. In Alkohol ist es fast unlöslich, in Benzol und Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{18}H_{12}ClN_7O_6$:	Gefunden:
C	47,21	47,09 %
H	2,7	3,4 „ .

V. Disazobenzol-phenylhydrazine.

Pentanitrodisazobenzol-phenylhydrazin, $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_3(NO_2) . NH . NH . C_6H_5$.

Pentanitro-m-chlordisazobenzol (1 Mol.) in Alkohol oder besser Benzol suspendirt, liefert, mit Phenylhydrazin (2 Mol.) versetzt und am Rückflusskühler kurze Zeit gekocht, Pentanitrodisazobenzol-phenylhydrazin, das sich beim Erkalten aus

der heissfiltrirten Lösung als eine dunkel rothbraune, amorphe Substanz abscheidet; dieselbe wurde zunächst durch Auswaschen mit Alkohol, verdünnter Salzsäure und Wasser gereinigt, später in Benzol aufgenommen und nach der Ausscheidung aus demselben auf einem Thonteller getrocknet. Das Pentanitrodisazobenzolphenylhydrazin hat den Zersetzungspunkt 144°; es löst sich schwierig in Alkohol, besser in Benzol, Chloroform und Eisessig.

Analyse:

	Berechnet auf $C_{24}H_{15}N_{11}O_{10}$:	Gefunden:
C	46,67	46,7 %
H	2,43	2,6 „ .

Versuche, ausgeführt zur Feststellung der Molekulargrössen einiger Nitrosoazoverbindungen.

Die Molekulargrössen wurden sämmtlich nach Raoult's Methode mit Hülfe von Eisessig ausgeführt; die Bestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

		Molekulargrösse: Berechnet:	Gefunden:
1.	Dinitrosophenyl-m-chlorazobenzol $C_6H_3(NO)_2 . N_2 . C_6H_4Cl$ (m).	274,5	285
2.	Nitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol $C_6H_3(NO_2)(NO) . N_2 . C_6H_4Cl$	290,5	304,2
3.	Dinitrophenyl-m-chlorazobenzol $C_6H_3(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_4Cl$	306,5	294
4.	Dinitrosomononitrophenyl-m-chlorazobenzol $C_6H_2(NO)_2(NO_2) . N_2 . C_6H_4Cl$	319,5	297

Freiburg i. B., im September 1891.

Ueber Paranthracen;

von

Karl Elbs.

Im Jahre 1866 entdeckte Fritzsche[1]) die Umwandlung des Anthracens in Paranthracen durch das Sonnenlicht und empfahl diese Reaction als ein geeignetes Mittel zur Gewinnung reinen Anthracens. Seitdem sind über die merkwürdige Substanz nur noch kurze Angaben von Graebe und Liebermann[2]) und von Schmidt[3]) erschienen. Die Aussicht, mittelst der Gefriermethode das Molekulargewicht des Paranthracens feststellen zu können, gab Veranlassung, die Untersuchung dieses Körpers wieder aufzunehmen.

Behufs Gewinnung des Paranthracens wurde eine bei 40° bis 60° gesättigte Lösung von 90 procent. Anthracen in Benzol eine Woche lang dem Sonnenscheine ausgesetzt und durch gelegentliches Erwärmen auf dem Wasserbade das anfänglich mitauskrystallisirte Anthracen wieder gelöst; die gesammten Niederschläge wurden abfiltrirt, mit wenig Benzol ausgekocht und aus siedendem Xylol oder Dimethylanilin umkrystallisirt. Aus Xylol scheidet sich das Paranthracen gewöhnlich in farblosen, stark glänzenden Nadeln, aus Dimethylanilin stets in Blättchen aus. Die Krystalle schmelzen nicht ganz scharf bei 272°—274° unter völliger Umwandlung in Anthracen. Weder im festen Zustande noch in Lösung zeigt der Kohlenwasserstoff Fluorescenz. Für sich auf 260° erhitzt, bleibt er unverändert; ebenso beim Kochen seiner Lösung in Dimethylanilin; erhält man dagegen eine Lösung in Naphtalin andauernd im Sieden, so tritt allmählich Rückbildung von Anthracen ein, sofort erkennbar an der violetten Fluorescenz der ursprünglich wasserklaren Flüssigkeit; in Diphenylamin gelöstes Paranthracen zerfällt bei 260° sehr rasch in Anthracen.

Um eine erfolgreiche Molekulargewichtsbestimmung ausführen zu können, wurden zunächst eine Anzahl von orienti-

[1]) Z. Ch. 1867, S. 290.
[2]) Ann. Chem. Supl. 7, 264.
[3]) Dies. Journ. [2] 9, 248.

renden Versuchen über die Löslichkeit des Paranthracens in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes gemacht, wobei sich eine aussergewöhnliche Schwerlöslichkeit herausstellte. Unter 0,1 % Paranthracen werden aufgenommen von Eisessig, Phenol, Thymol, Resorcin, Hydrochinon, p-Nitrotoluol, (1.2.4)-Dinitrotoluol, α-Nitronaphtalin, Acetanilid, p-Acettoluid, Salicylsäure und Diphenyltrichloräthan; α-Naphtylphenylketon, Nitropseudocumol und Diphenyl lösen zwischen 0,1 % und 0,2 %, Naphtalin, Acenaphten, Azobenzol, Diphenylamin und Triphenylmethan zwischen 0,2 % und 0,3 % Paranthracen. Die beiden letztgenannten Lösungsmittel erwiesen sich wegen Schmelzpunktsunregelmässigkeiten, welche beim Diphenylamin erst nach Zusatz des Kohlenwasserstoffes, beim Triphenylmethan dagegen schon an der reinen Substanz, die ja in verschiedenen Modificationen existirt, auftreten, als unbrauchbar für kryoskopische Bestimmungen. Aus einem andern Grunde eignet sich das Azobenzol wenig: die Auflösung des Paranthracens in allen Lösungsmitteln geht nur sehr langsam vor sich und erfordert auch dann, wenn es sich aus seiner Lösung unter heftigem Rühren beim Erkalten sehr fein vertheilt ausgeschieden hat, beim Wiedererwärmen einige Minuten; in dem tiefrothen geschmolzenen Azobenzol lässt sich dieser Zeitpunkt nur schwer beobachten, während in dem farblosen Naphtalin auch die kleinsten Flitterchen des stark glänzenden Paranthracens leicht zu erkennen sind. Da eine bei Schmelztemperatur gesättigte Lösung auf 100 Thle. Naphtalin nur 0,229 Thle. Paranthracen enthält, so sind die zu messenden Depressionen derart gering, dass es zur möglichsten Eliminirung der Versuchsfehler nöthig ist, sowohl den Schmelzpunkt des reinen Naphtalins als den der Lösungen jeweils als Mittelwerth aus einer Reihe von Bestimmungen zu berechnen. In dieser Weise ergab sich aus 10 Reihen mit im Ganzen 118 Einzelablesungen als mittleres Molekulargewicht des Paranthracens die Zahl 303, wobei der niedrigste beobachtete Werth 248, der höchste 344 war; beistehend eine zusammengehörige Gruppe von Messungen, ausgeführt mit einem einfachen Beckmann'schen Apparat, dessen Thermometer in $^1/_{50}{}^0$ eingetheilt ist:

Procentgehalt der Lösung	Depression	Molekulargewicht (Mol.-Erniedrigung für Naphtalin = 70)	Anzahl der Versuche
0,059	0,012	344	7
0,108	0,023	329	7
0,132	0,027	342	7
0,146	0,037	276	8
0,229	0,053	303	10

Für $C_{14}H_{10}$ berechnet sich das Molekulargewicht = 178, für $(C_{14}H_{10})_2 = 356$, sodass durch die genannten Versuche wohl als erwiesen gelten darf, dass das Paranthracen sich aus dem Anthracen durch Zusammenlagerung zweier Moleküle bildet.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, durch irgendwelche Reagentien Derivate des Paranthracens zu gewinnen; man erhält entweder vorerst undefinirbare Produkte oder Abkömmlinge des einfachen Anthracens.

Die durch die Untersuchung von Graebe und Liebermann festgestellte grosse Widerstandsfähigkeit des Paranthracens gegen Brom hört unter dem Einflusse des Sonnenlichtes auf. Ein Gemisch von 1 Thl. Paranthracen, 10 Thle. Brom und 100 Thle Schwefelkohlenstoff entwickelt im Sonnenschein kräftig Bromwasserstoff und liefert in fast quantitativer Ausbeute Dibromanthracentetrabromid. Ein Gegenversuch zeigte, dass einfaches Anthracen sich unter denselben Umständen genau ebenso verhält, was nach den bisherigen Angaben über die Bromirung des Anthracens nicht zu erwarten war. Um jede Täuschung auszuschliessen, wurde das aus beiden Kohlenwasserstoffen erhaltene Bromirungsprodukt noch in Tribromanthracen und Tetrabromanthracen übergeführt.

Ueber eine Methode zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen;

von

Mejer Wildermann.

Während die Halogenderivate des Methans, Aethans, Propans zahlreich dargestellt und ihrer Constitution nach bestimmt worden sind, ist dies bei den höheren Kohlenwasserstoffen, schon von den Butanen an, nicht mehr der Fall; hier sind nur noch die Halogenderivate mit ein und zwei Atomen Halogen ihrer Constitution nach bestimmt worden, die mit höherem Halogengehalt, sind nur ihrer empirischen Zusammensetzung, nicht ihrer Constitution nach, bekannt. Noch mehr ist dies der Fall mit den ungesättigten Verbindungen: die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, resp. ungesättigten Halogenderivate mit einer Doppelbindung, oder mit einer dreifachen Bindung sind ihrer Constitution nach ermittelt worden, dagegen ist die Constitution von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, resp. ungesättigten Halogenderivaten mit mehreren doppelten (schon von zwei an) oder dreifachen Bindungen nur in seltenen Fällen ermittelt worden. Der Grund davon liegt bekanntlich darin, dass die wichtigsten uns zur Verfügung stehenden Methoden zur Constitutionsbestimmung, wie die Oxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, resp. von ungesättigten Halogenderivaten, sowie die Einführung von Hydroxyl-Carboxylgruppen an Stelle der Halogene u. s. w. nicht ausreichen, um die Constitution solcher Verbindungen zu bestimmen. Bei der grossen Wichtigkeit, welche die Kenntniss der Constitution in der organischen Chemie für uns hat, scheint es mir von Interesse zu sein, eine Methode der Constitutionsbestimmung anzugeben, welche dort noch gute Dienste leisten kann, wo die anderen, wichtigsten uns zur Verfügung stehenden Methoden der Constitutionsbestimmung schon versagen, und mittelst welcher man auch die Constitution von ungesättigten Verbindungen mit mehreren doppelten und dreifachen Bindungen, sowie die Constitution von Halogenderivaten mit höherem Halogengehalt bestimmen kann.

Die Grundlage der vorliegenden Methode bildet ein längst bekanntes mathematisches Princip; sie besteht darin, dass man die Zahl der für die Constitution der betreffenden gesättigten oder ungesättigten Verbindung theoretisch möglichen Combinationen bis auf eine theoretisch einzig mögliche zu reduciren sucht; die vorliegende Methode selbst besteht darin, dass sie diese Reduction der Combinationen durch successive Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung voh Bromwasserstoff direct und indirect durchführt.

Die systematische Reduction der theoretisch-möglichen Combinationen gelingt auf folgende Weise:

Haben wir z. B. die Constitution eines gesättigten oder ungesättigten Halogenderivates, resp. Kohlenwasserstoffs zu bestimmen, welches aus einer ungesättigten Verbindung durch Anlagerung von ein, zwei, drei u. s. w. Molekülen Brom oder aus einer gesättigten Verbindung durch Abspaltung von ein, zwei, drei u. s. w. Molekülen Bromwasserstoff entstanden ist, so berechnen wir zuerst, welche Combinationen für die Constitution der betreffenden Verbindung möglich sind. Angenommen, wir untersuchen die ungesättigte Verbindung, die durch Abspaltung von drei Mol. Bromwasserstoff aus einer Verbindung von bestimmter Constitution entstanden ist, und die theoretischen Combinationen für die betreffende Verbindung seien *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*. Zuerst suchen wir auf Grund der uns zur Zeit zu Gebote stehenden physikalischen und chemischen Hilfsmittel die Zahl der Combinationen direct zu reduciren. Unterscheiden sich z. B. die Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* von den Combinationen *E*, *F*, *G* durch die Art der Bindungen, d. h. enthalten z. B. die ersteren drei doppelte Bindungen, die letzteren eine doppelte und eine dreifache, so können wir die Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* von den Combinationen *E*, *F*, *G* auf Grund der Verbrennungswärme mit Sicherheit unterscheiden, wenn unsere Verbindung (eine offene Kette) ein ungesättigter Kohlenwasserstoff oder ein ungesättigtes Halogenderivat mit niederem Halogengehalt, mit ein oder zwei Halogenen, ist.[1])

[1]) Vergl. Thomsen, Therm. Unters. 4; die Kritik von Brühl, dies. Journ. [2] 35, 182—185; die Antwort Thomsen's, Z. phys. Ch. 1, Heft 7,

Ergiebt sich, dass die noch theoretisch möglichen Combinationen *E*, *F*, *G* sind, und unterscheidet sich *E* von *F*, *G* dadurch, dass das erstere ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, die anderen nicht, so untersuchen wir unsere ungesättigte Verbindung auf ihr Verhalten gegen ammoniakalisches Kupferchlorür u. s. w.

Kann man die noch als theoretisch möglich übrig gebliebenen Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* oder *F*, *G* auf Grund der uns zu Gebote stehenden chemischen und physikalischen Hilfsmittel nicht mehr direct reduciren, so setzt man die weitere Ausschliessung von Combinationen indirect fort. Der Möglichkeit, durch eine indirecte Untersuchung die Zahl der Combinationen weiter zu reduciren, ist es zu verdanken, dass vorliegende Methode anwendbar wird. Diese indirecte Untersuchung besteht darin, dass man die betreffende ungesättigte Verbindung in seinem Halogenadditionsprodukte oder in dem aus dem Halogenadditionsprodukte entstandenen neuen ungesättigten Halogenderivat, resp. ungesättigten Kohlenwasserstoff weiter untersucht.

Angenommen, es sind noch die Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* (mit drei doppelten Bindungen) als theoretisch möglich übriggeblieben, derart, dass wir sie direct nicht weiter reduciren können. Wir addiren dann an die betreffende Verbindung Brom bis zu voller Sättigung und bewirken das Maximum der Bromwasserstoffabspaltungen. Da die theoretischen *A*, *B*, *C*, *D* der Constitution nach verschieden sind, so kann es sehr gut vorkommen, dass sie Halogenadditionsprodukte geben werden, welche der Constitution nach auch verschieden sind und nicht dieselbe Zahl von Mol. Bromwasserstoff abspalten können; und aus der Zahl der Bromwasserstoffatome, die unser Halogenderivat in der Wirklichkeit abspalten kann, lässt sich daher oft der Rückschluss ziehen, welche dieser theoretischen Halogenadditionsprodukte unserem Halogenderivat noch zukommen können. Haben wir auf diese Weise eine Reihe von Combinationen aus der

---

S. 369—375; Z. phys. Chem., 7, Heft 1, S. 55—70; Brühl, Ber. 1891, Heft 4, S. 650—656 u. s. w.

Zahl der für das Halogenadditionsprodukt theoretisch-möglichen Combinationen ausgeschlossen, so ist dadurch gleichzeitig indirect eine Reihe von Combinationen aus der Zahl der theoretischen Combinationen, welche unserem ungesättigten Halogenderivat, aus welchem das Halogenadditionsprodukt entstanden ist, zukommen können, auch ausgeschlossen. Können dagegen die theoretischen Halogenadditionsprodukte dieselbe Zahl von Mol. Bromwasserstoff abspalten, so müssen doch, mit wenigen Ausnahmen, die aus verschieden constituirten theoretischen *A*, *B*, *C*, *D* nach Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff entstandenen neuen ungesättigten Verbindungen theoretisch der Constitution nach auch verschieden sein. Zuerst berechnen wir die Combinationen, die aus jedem der Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* nach Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen können. Angenommen, aus *A* können theoretisch a', a'', a''', aus Bb', aus Cc', c'', c''', aus Dd' und d'' entstehen. Wir suchen jetzt auf Grund der uns zur Verfügung stehenden chemischen und physikalischen Hilfsmittel die Combinationen a', a'', a''', b', c', c'', c''', d', d'' auf ein Minimum direct zu reduciren. Die nach dieser Reduction für die neue ungesättigte Verbindung noch als theoretisch möglich übrig gebliebenen Combinationen dürfen aber nicht aus allen Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* entstanden sein. Angenommen, dass die directe Untersuchung der neuen ungesättigten Verbindung gezeigt hat, dass für diese letztere nur noch die Combinationen a', a'', c', c'', d', d'' theoretisch möglich sind, so wird dadurch aus den theoretisch-möglichen Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* für die erste ungesättigte Verbindung indirect die theoretische Combination *B* ausgeschlossen. Die directe Reduction der Combinationen für die neue ungesättigte Verbindung hat uns somit ermöglicht, indirect die Zahl der theoretischen Combinationen für die erste ungesättigte Verbindung weiter zu reduciren. Ebenso, wie wir die Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* indirect durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff auf *A*, *C*, *D* reducirt haben, werden wir weiter die Combinationen a', a''', c', c'', d', d'' durch eine neue Anlagerung von Brom und Abspaltung

von Bromwasserstoff auf a', d', d'' reduciren können; das bedeutet aber in zweiter Linie indirect die Combinationen A, C, D auf A und D zu reduciren. Auf diese Weise können wir, ausgehend von einem und demselben Körper, durch successive Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff die Zahl der für die betreffende ungesättigte Verbindung theoretisch möglichen Combinationen bis auf ein Minimum reduciren.

Wir erhalten auf diese Weise, ausgehend von einem bestimmten Körper, eine Reihe von gesättigten und ungesättigten Verbindungen, welche sich successiv aus einander durch Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff gebildet haben. Aus dem innigen Zusammenhange, in welchem sich diese Verbindungen befinden, folgt, dass wir nicht nur die gesuchte Constitution der ersten Verbindung, von welcher wir ausgingen, bestimmen werden, sondern gleichzeitig auch die Constitution der meisten anderen Glieder dieser Reihe bei dieser Constitutionsbestimmung des ersten Gliedes erkennen werden.

Es kann aber vorkommen, dass während der successiven Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff Umlagerungen, Zersetzungen oder andere Hindernisse entstanden sind, so dass es nothwendig oder wünschenswerth wäre, die Reduction der Combinationen durch die successive Untersuchung eines Körpers nur bis zu einem gewissen Stadium durchzuführen, die weitere Reduction der Combinationen aber auf irgend eine andere Art fortzusetzen. Eine solche zweite Art Reduction der Combinationen ist in der That auch möglich.

Angenommen, aus irgend welchen Gründen könnten wir die Combinationen A, B, C, D, E, F, G nur bis auf A und C reduciren. Die theoretischen Combinationen A und C, welche (X—3 BrH) sind, unterschieden sich aber dadurch, dass die Stellung der einen, zwei oder sogar aller drei doppelten (resp. dreifachen) Bindungen in ihnen eine verschiedene ist. Angenommen, die theoretische Combination A enthielte die Doppelbindungen in α-, γ-, δ-Stellung, die theoretische Combination C dagegen in β, δ, ε-Stellung, so kann (X—1 BrH), wenn unser Körper (X-3 BrH) A ist, die Doppelbindung nur in einer der

Stellungen α, γ, δ enthalten; und (X—1 BrH) kann die Doppelbindung nur in einer der Stellungen β, δ, ε enthalten, wenn (X—3 BrH) *C* ist. Ergiebt sich nun in der Wirklichkeit, dass in (X—1 BrH) die Doppelbindung in der α- oder γ-Stellung sich befindet, so kann die Constitution des (X—3 BrH) nur *A* und nicht *C* sein; ergiebt sich, dass im (X—1 BrH) die Doppelbindung in der β- oder γ-Stellung sich befindet, so kann (X—3 BrH) nur *C* und nicht *A* sein; dagegen wird (X—3 BrH) immer noch *A* und *C* sein können, wenn (X—1 BrH) die Doppelbindung in δ-Stellung enthalten wird. In diesem letzten ungünstigen Falle werden wir weiter noch (X—2 BrH) untersuchen, um die Constitution des (X—3 BrH) näher zu bestimmen. (X—2 BrH) kann α und γ, α und δ, γ und δ sein, wenn (X—3 BrH) *A* ist, und β und δ, δ und ε sein, wenn (X—3 BrH) *D* ist. Unter allen Umständen müssen die Combinationen *A* und *B* für (X—3 BrH) auf *A* oder *B* reducirt werden, wenn wir einmal die Constitution des (X—2 BrH) kennen werden. Aber angenommen, aus irgend welchen Gründen gelang es uns nicht, die Constitution des (X—2 BrH), (X—1 BrH) zu erkennen, dann kann es gelingen, beim nächst höher liegenden ungesättigten Gliede der Reihe, (Y—a BrH) auf Grund der Erkennung der Constitution von (Y—1 BrH), (Y—2 BrH) u. s. w. seine Combinationen [d. h. des (Y—a BrH)] weiter zu reduciren; das wird aber bedeuten, die Combinationen von (Y—a BrH) nach der zweiten Art der Reduction direct zu reduciren und die Combinationen von (X—3 BrH) gleichzeitig indirect zu reduciren. Gelingt diese Art Reduction der Combinationen beim nächst höher liegenden ungesättigten Gliede der Reihe nicht, so kann es beim zweitnächst höher liegendem Gliede der Reihe gelingen; dadurch werden die Combinationen von (Y—a BrH) indirect reducirt, und die Combinationen von (X—3 BrH) in zweiter Linie indirect reducirt werden.

Es ist daher klar: 1. Wir werden bei der Benutzung der ersten und zweiten Art von Reduction der Combinationen zu der gesuchten, theoretisch einzig allein möglichen Constitutionsformel für den betreffenden Körper gelangen. 2. Durch die Möglichkeit, diese Reduction auch nach der zweiten Art zu vollenden, sind wir in Stand gesetzt, die Reduction der Combinationen nach der ersten und zweiten Art so zu leiten,

dass die von einem gewissen Stadium der successiven Untersuchung desselben Körpers an entstandenen technischen Hindernisse, Umlagerung, Zersetzungen uns doch nicht hindern werden, die gesuchte Constitutionsformel zu finden. 3. Wir können auf mehreren verschiedenen Wegen zu derselben Constitutionsformel für den betreffenden Körper gelangen, und auf diese Weise die erzielten Resultate controlliren; stimmen die nach zwei verschiedenen Wegen erzielten Resultate nicht überein, so sind entweder Umlagerungen vorgekommen oder irgendwo ist bei der Reduction der Combinationen oder bei der technischen Ausführung der Arbeit ein Fehler begangen worden. Vorliegende Methode, im Unterschiede zu den anderen bisherigen, enthält in sich selbst genügende Mittel, um die nach ihr erzielten Resultate zu controlliren und somit die Constitution von Körpern mit absoluter Sicherheit zu bestimmen.

Die hier besprochene Methode: Reduction der theoretischen Combinationen bis auf eine einzig theoretisch-mögliche wird vor der Hand hauptsächlich zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, resp. Halogenderivaten der Fettreihe benutzt werden können. Es ist aber, vielleicht, die Zeit nicht ferne, wo wir sie auch zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten anderer Körperklassen, wie z. B. der Fettsäuren, zu benutzen im Stande sein werden, d. h. dass wir sie überall benutzen werden, wo die gesättigten und ungesättigten Halogenderivate der anderen Körperklassen analog, wie bei den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, erhalten werden.

Durch die Berechnung einer Reihe von Beispielen, welche beliebig aus den normalen und Isoverbindungen genommen wurden, werde ich zeigen, dass vorliegende Methode mit sehr gutem Erfolg und in weiten Grenzen zur Bestimmung der Constitution der Körper benutzt werden kann. Da aber die Untersuchung nach der zweiten Art darin besteht, dass wir zur Erkennung der Constitution eines Körpers die Constitution anderer Körper durch successive Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff untersuchen, so scheint es mir von Interesse, zu zeigen, was wir auf Grund der successiven Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasser-

stoff, ausgehend von einem und demselben Körper, ohne uns zu der zweiten Art der Reduction zu wenden, schon erreichen können.

Beispiel 1.

Es soll die Constitution des Kohlenwasserstoffs C_7H_{12} bestimmt werden, welchen man durch Abspaltung von zwei Mol. Bromwasserstoff mittelst alkoholischen Kalis aus $C_7H_{14}Br_2$ von der Constitution $CH_3.CHBr.CHBr.(CH_2)_3CH_3$ erhält.

Das ungesättigte Halogenderivat C_7H_{12} kann nur eine der folgenden Formeln besitzen:

1. $CH_2{=}CH.CH{=}CH.CH_2.CH_3$.
2. $CH_2{=}C{=}CH.(CH_2)_3CH_3$.
3. $CH_3.CH{=}C{=}CH.CH_2.CH_2.CH_3$.
4. $CH_3.C{\equiv}C.(CH_2)_3CH_3$.

Auf Grund der Verbrennungswärme von C_7H_{12} kann man sehr gut bestimmen, ob dieses letztere zwei doppelte oder eine dreifache Bindung enthält, denn C_7H_{12} mit einer dreifachen Bindung wird eine um ca. 13000^c höhere Verbrennungswärme besitzen, als C_7H_{12} mit zwei doppelten Bindungen. Ergiebt sich aus der Verbrennungswärme des C_7H_{12}, dass dieses eine dreifache Bindung enthält, so ist seine Constitution -4, d. h. $CH_3.C{\equiv}C.(CH_2)_3.CH_3$. Ergiebt sich aber aus der Verbrennungswärme des C_7H_{12}, dass dieses zwei doppelte Bindungen enthält, so sind nur noch die Combinationen 1, 2, 3 möglich. Da wir keine Mittel haben, diese drei Combinationen direct weiter zu reduciren, so setzen wir die weitere Ausschliessung indirect fort: wir addiren theoretisch zu den Combinationen 1, 2, 3 Brom bis zur Sättigung, bewirken das Maximum der Bromwasserstoffabspaltungen und untersuchen, wie früher, das neu erhaltene ungesättigte Halogenderivat:

1. $CH_2{=}CH.CH{=}CH.CH_2.CH_2.CH_3$.
2. $CH_2{=}C{=}CH.(CH_2)_3.CH_3$.
3. $CH_3.CH{=}C{=}CH.CH_2.CH_2.CH_3$.

I. $CH_2Br.CHBr.CHBr.CHBr.(CH_2)_2.CH_3$.
II. $CH_2Br.CBr_2.CHBr.(CH_2)_3.CH_3$.
III. $CH_3.CHBr.CBr_2.CHBr.(CH_2)_2.CH_3$.

1'. $CH{\equiv}C.C{\equiv}C.(CH_2)_2.CH_3$.
1''. $CH{\equiv}C.CH{=}C{=}CH.CH_2.CH_3$.
1'''. $CH_2Br.C{\equiv}C.CH{=}CH.CH_2.CH_3$.

1^{IV}. $CH_2{=}C{=}C{=}C{=}CH.CH_2.CH_3$.
1^{V}. $CHBr{=}C{=}C{=}CH.(CH_2)_2CH_3$.
1^{VI}. $CHBr{=}C{=}CH.CH{=}CH.CH_2.CH_3$.

2'. $CBr{\equiv}C.CH{=}CH.(CH_2)_2.CH_3$.
2''. $CHBr{=}C{=}C{=}CH.(CH_2)_2.CH_3$.

3'. $CH_2{=}C{=}C{=}CH.CH_2.CH_3$.

Verlaufen nun in der Wirklichkeit bei unserem Körper $C_7H_{12}.Br_4$ die Bromwasserstoffabspaltungen in der Weise, dass man nur zu C_7H_9Br gelangen kann, so kann die Constitution dieses letzteren theoretisch nur 1''', 1^{V}, 1^{VI}, und 2', 2'' sein, und die Combinationen 1', 1'', 1^{IV} und 3' sind aus der Zahl der theoretisch möglichen ausgeschlossen; erhält man dagegen C_7H_8, so sind nur noch die Combinationen 1', 1'', 1^{IV} und 3' möglich, und die übrigen müssen aus der Zahl der möglichen Combinationen ausgeschlossen sein. Wie man sieht, kann man auf Grund der Zahl von Bromwasserstoffatomen, die $C_7H_{12}.Br_4$ abspaltet, schon die Zahl der Combinationen für C_7H_{12} von 1, 2, 3 auf 1 und 2 oder auf 1 und 3 reduciren.

A) Angenommen, wir sind zu C_7H_9Br gelangt, so sind für dieses letztere theoretisch noch die Combinationen 1''', 1^{V}, 1^{VI} und 2', 2'' möglich, für C_7H_{12} sind nur noch die Combinationen 1 und 2 möglich. Um die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} weiter indirect zu reduciren, müssen wir die Combinationen 1''', 1^{V}, 1^{VI} von 2', 2'', mit der Formel: C_7H_9Br unterscheiden können. Wir untersuchen daher C_7H_9Br:

Ergiebt sich aus der Verbrennungswärme des erhaltenen C_7H_9Br, dass dieses letztere eine doppelte und eine dreifache Bindung enthält, so sind für dasselbe theoretisch die Combinationen 1''' und 2' möglich, die Combinationen 1^{V}, 1^{VI} und 2'' müssen aus der Zahl für C_7H_9Br theoretisch möglichen Combinationen ausgeschlossen werden.

Um nun zu entscheiden, welche dieser Combinationen 1''' und 2' C_7H_9Br in Wirklichkeit zukommt, addiren wir Brom bis zur Sättigung und bewirken das Maximum der Bromwasserstoffabspaltungen:

1'''. $CH_2Br.C{\equiv}C.CH{=}CH.CH_2.CH_3$.
2'. $CBr{\equiv}C.CH{=}CH.(CH_2)_2.CH_3$.

I'. $CH_2Br.CBr_2.CBr_2.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$.
II'. $CBr_3.CBr_2.CHBr.CHBr.(CH_2)_2.CH_3$.

1^{VI}. $CBr{\equiv}C.CBr_2.C{\equiv}C.CH_2.CH_3$.
1^{VIII}. $CBr{\equiv}C.CBr{=}C{=}C{=}CH.CH_3$.

$2'''$. $CBr_3.CBr{=}C{=}C{=}CH.CH_2.CH_3$.
2^{IV}. $CBr_3.CBr_2.C{\equiv}C.(CH_2)_2.CH_3$.

Gelangt man zu $C_7H_5Br_3$ oder zu $C_7H_4Br_2$, so ist das erstere 1^{VII}, das zweite 1^{VIII}; die Constitution des $C_7H_9Br.Br_6$ ist I', C_7H_9Br ist $1'''$, $C_7H_{12}.Br_4$ ist I, und die gesuchte Constitution des C_7H_{12} ist 1, d. h.

$$CH_2{=}CH.CH{=}CH.CH_2.CH_2.CH_3.$$

Gelangt man dagegen zu $C_7H_7Br_5$ oder $C_7H_6Br_4$, so ist das erstere 2^{IV}, das zweite $2'''$, $C_7H_9Br.Br_6$ ist II', C_7H_9Br ist 2', $C_7H_{12}.Br_4$ ist II, und die gesuchte Constitution des C_7H_{12} ist 2, d. h. $CH_2{=}C{=}CH.(CH_2)_3.CH_3$.

Ergiebt sich aus der Verbrennungswärme des C_7H_9Br, dass dieses letztere drei doppelte Bindungen enthält, so sind für C_7H_9Br theoretisch noch die Combinationen 1^V, 1^{VI} und 2'' möglich, die Combinationen $1'''$ und 2' sind aus der Zahl der theoretisch möglichen ausgeschlossen. Aus diesen Combinationen sind aber 1^V und 2'' identisch. Daraus folgt, dass nur in dem Falle, wenn bei der ersteren Untersuchung sich die Combination 1^{VI} für C_7H_9Br ergeben wird, die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} auf die einzige mögliche Combination 1 reducirt sein wird; wird sich für C_7H_9Br aber die Constitutionsformel 1^V (oder 2'') ergaben, so werden wir die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} hier nicht weiter reduciren können. Wir untersuchen C_7H_9Br:

1^V (oder 2''). $CHBr{=}C{=}C{=}CH.(CH_2)_2.CH_3$.
1^{VI}. $CHBr{=}C{=}CH.CH{=}CH.CH_2.CH_3$.

I''. $CHBr_2.CBr_2.CBr_2.CHBr.(CH_2)_2.CH_3$.
I'''. $CHBr_2.CBr_2.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$.

a. $CBr_2{=}CBr.CBr{=}C{=}CH.CH_2.CH_3 = C_7H_6Br_4$.
b. $CBr_2{=}C{=}C{=}C{=}C{=}CH.CH_3 = C_7H_4Br_2$.
b'. $CBr_2{=}CBr.C{\equiv}C.CH{=}CH.CH_3 = C_7H_5Br_3$.
b''. $CBr_2{=}C{=}CBr.C{\equiv}C.CH_2.CH_3 = C_7H_5Br_3$.

Erhalten wir $C_7H_6Br_4$, so ist die Constitution dieses letzteren *a*, $C_7H_9Br.Br_6$ ist I″, C_7H_9Br ist 1^V oder 2″, folglich wird C_7H_{12} den Combinationen 1 und 2 zukommen können. Da aber die Combination 1 zu sechs verschiedenen Combinationen von C_7H_9Br und C_7H_8, und die Combination 2 nur zu zwei Combinationen führen konnte, so ist es wahrscheinlicher, anzunehmen, dass C_7H_{12} die Constitution 2 und nicht die Constitution 1 besitzt. Zu weiterer Reduction der für C_7H_{12} noch als möglich übrig gebliebenen Combinationen 1 und 2 wird man in diesem ungünstigen Falle noch nach der zweiten Art der Reduction der Combinationen prüfen müssen. Wir werden daher die Constitution des $(C_7H_{14}Br_2-1BrH)$ zuerst bestimmen. Dieses kann durch successive Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff, sowie durch Oxydation geschehen. C_7H_{12} kann noch 1, d. h.

$$\underset{\alpha}{CH_2{=}CH}.\underset{\gamma}{CH{=}CH}.(CH_2)_2CH_3$$

oder 2 sein, d. h.

$$\underset{\alpha}{CH_2{=}C}\underset{\beta}{{=}CH}.(CH_2)_3CH_3.$$

Ergiebt sich nun, dass im $(C_7H_{14}Br_2-1BrH)$ die Doppelbindung in β-Stellung sich befindet, so kann die Constitution des C_7H_{12} nur 2 sein; ist die Doppelbindung in $(C_7H_{14}Br_2-1BrH)$ in γ-Stellung, so kann C_7H_{12} nur 1 sein; dagegen kann C_7H_{12} 1 und 2 sein, wenn die Doppelbindung in $(C_7H_{14}Br_2-1BrH)$ in der α-Stellung sich befindet. In diesem letzten Falle werden wir die Reduction nach der zweiten Art fortsetzen, und dazu die Constitution des $(C_7H_{12}.Br_4-1BrH)$, $(C_7H_{12}.Br_4-2BrH)$ u. s. w. untersuchen, um indirect nach der zweiten Art die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} auf 1 oder 2 zu reduciren.

Gelangt man dagegen zu $C_7H_5Br_3$ oder zu $C_7H_4Br_2$, so ist die Constitution des ersteren *b′* oder *b″*, des zweiten *b*; $C_7H_9Br.Br_6$ ist I‴, C_7H_9Br ist I^{VI}, $C_7H_{12}.Br_4$ ist I, und die gesuchte Combination für C_7H_{12} ist 1, d. h.

$$CH_2{=}CH.CH{=}CH.(CH_2)_2CH_3.$$

B) Angenommen sei, dass bei der Anlagerung von Brom an C_7H_{12} und Abspaltung von Bromwasserstoff wir nicht nur C_7H_9Br, sondern C_7H_8 gewinnen konnten. C_7H_8 kann, wie oben aus der ersten Tabelle ersichtlich ist,

nur noch eine der theoretischen Constitutionsformeln 1′, 1″, 1‴ und 3′ besitzen. Aus diesen Combinationen sind 1^{IV} und 3′ identisch. C_7H_{12} kann daher nur noch 1 oder 3 sein. Zu weiterer Reduction der Combinationen 1 und 3 wird es genügen, das Verhalten des C_7H_8 gegen ammoniakalisches Kupferchlorür zu untersuchen, denn $1^{IV} = 3'$ fällt kein ammoniakalisches Cu_2Cl_2, 1′ und 1″ dagegen fällen. Im ersten Falle werden wir noch nach der zweiten Art Reduction der Combinationen greifen, im zweiten Falle aber ist C_7H_8 1′ oder 1″ (welche durch eine einmalige Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff von einander unterschieden werden müssen), $C_7H_{12}.Br_4$ ist jedenfalls I, und die gesuchte Constitution des C_7H_{12} ist 1, d. h. $CH_2{=}CH.CH{=}CH.(CH_2)_2CH_3$.

Auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff haben wir in den überaus meisten Fällen die Constitution des C_7H_{12} bestimmt, ohne uns zu der zweiten Art der Reduction zu wenden. Hierbei ermittelten wir gleichzeitig die Constitution von $C_7H_{12}.Br_4$ und C_7H_9Br, $C_7H_9Br.Br_6$ oder C_7H_8, $C_7H_8.Br_8$ — das sind Körper mit höherem Halogengehalt, mit mehreren doppelten und dreifachen Bindungen.

Beispiel 2.

Es soll die Constitution von $(C_6H_{11}Br_3 - 3BrH) = C_6H_8$ bestimmt werden, wenn dieses letztere durch Abspaltung von drei Molekülen Bromwasserstoff aus $(CH_3)_2CBr.CHBr.CHBr.CH_3$ entstanden ist.

Für C_6H_8 sind drei Combinationen möglich:

1. $\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.C{\equiv}C.CH_3$.

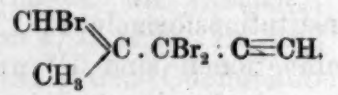
2. $\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!{}^{\delta}C.{}^{\gamma}CH{=}{}^{\beta}C{=}{}^{\alpha}CH_2$.

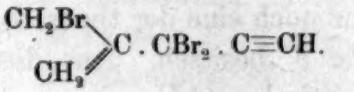
3. $(CH_3)_2{}^{\gamma}C{=}{}^{\beta}C{=}{}^{\alpha}C{=}CH_2$.

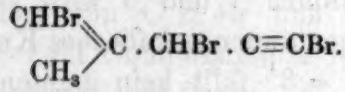
I. $\begin{matrix}CH_2Br\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr.CBr_2.CBr_2.CH_3$

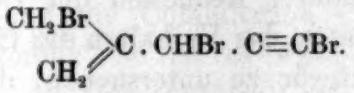
II. $\begin{matrix}CH_2Br\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr.CHBr.CBr_2.CH_2Br$.

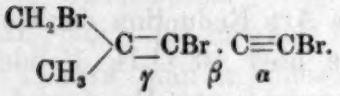
III. $(CH_3)_2CBr.CBr_2.CBr_2.CH_2Br$.

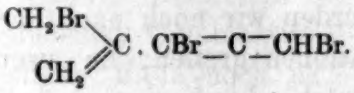
1′. 

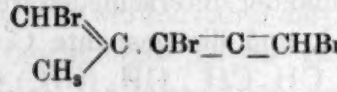
1″. 

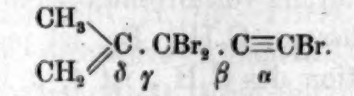
2′. 

2″. 

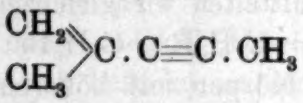
2‴. 

2IV. 

2V. 

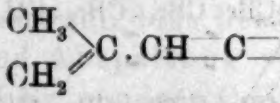
3″. 

Gelangt man zu $C_6H_5Br_3$, welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, so ist die Constitution desselben 1′ oder 1″. Die Constitution des $C_6H_3Br_6$ wird I sein, die gesuchte Constitution des C_6H_8 wird daher 1, d. h.



Wird $C_6H_5Br_3$ durch ammoniakalisches Kupferchlorür nicht gefällt, so sind die Combinationen 1′ und 1″ für $C_6H_5Br_3$ ausgeschlossen und es sind noch die Combinationen 2′, 2″, 2‴, 2IV, 2V und 3′ möglich. Addirt man Brom zu diesen letzteren bis zur Sättigung und bewirkt man das Maximum der Bromwasserstoffabspaltungen, so werden, wie das aus der obigen Tabelle leicht ersichtlich ist, 2′, 2″, 2IV, 2V zwei Bromwasserstoffe, 2‴ und 3′ dagegen nur ein Bromwasserstoffatom abspalten können. Im ersteren Falle werden wir zu $C_6H_3Br_7$ gelangen, im zweiten zu $C_6H_4Br_8$.

Gelangt man zu $C_6H_3Br_7$, so kann $C_6H_5Br_3$ 2′, 2″, 2IV, 2V sein; $C_6H_8Br_6$ wird jedenfalls II sein, und die gesuchte Constitution des C_6H_8 wird daher 2 sein, d. h.



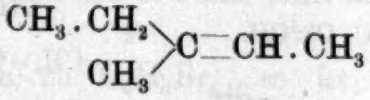
Gelangt man dagegen zu $C_6H_4Br_8$, so ist die Formel des $C_6H_5Br_3$ 2‴ oder 3′; C_6H_8 kann noch immer 2 oder 3 sein,

und wir werden noch die zweite Art Reduction anwenden müssen. Zunächst müssen wir aber annehmen, dass $C_6H_5Br_3$ wahrscheinlich die Constitution 3′ besitzt, da $C_6H_8.Br_6$ III nur zu $C_6H_5Br_3$ 3′, dagegen $C_6H_8.Br_6$ II ausser zu 2‴ noch zu vier anderen Constitutionsformeln führen konnte.

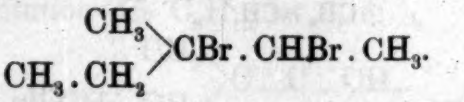
In den meisten Fällen genügt also eine einmalige oder zweimalige Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff, um die Constitution des C_6H_8, ohne Anwendung der zweiten Art Reduction, zu erkennen.

Beispiel 3 und 4.

Bei der Anlagerung von Brom an das aus Methyldiäthylcarbinoljodür bei der Behandlung mit alkoholischem Kali erhaltene Dimethyläthyläthylen

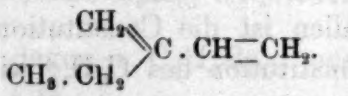


entsteht $C_6H_{12}Br_2$ von der Constitution

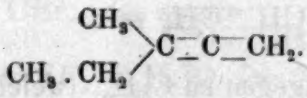


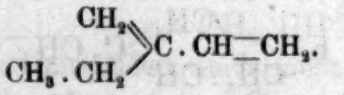
Es soll die Constitutionsformel des $(C_6H_{12}Br_2—2BrH)$, sowie des $(C_6H_{12}Br_2—1BrH)$ ermittelt werden.

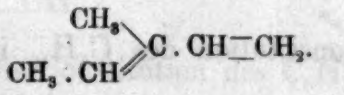
A) $(C_6H_{12}Br_2—2BrH)=C_6H_{10}$ kann eine der folgenden Formeln besitzen:

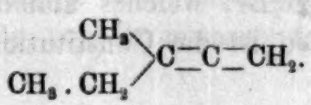
1. 

2.

3. 

1. 

2. 

3. 

I. $CH_3.CH_2\diagup\!\!\diagdown CH_2Br\,CBr.CHBr.CH_2Br$

II. $CH_3.CHBr\diagup\!\!\diagdown CH_3\,CBr.CHBr.CH_2Br.$

III. $CH_3.CH_2\diagup\!\!\diagdown CH_3\,CBr.CBr_2.CH_2Br.$

1′. $CH_3CH_2\diagup\!\!\diagdown CH_2Br\,C\equiv C-CHBr.$ 1″. $CH_3.CH_2\diagup\!\!\diagdown CHBr\,C.C\equiv CH.$

1‴. $CH_3.CH\diagup\!\!\diagdown CH_2Br\,C.C\equiv CH.$

2′. $CH_3=CH\diagup\!\!\diagdown CH_2\,C.C\equiv CH.$ 2″. $CH_2=C\diagup\!\!\diagdown CH_3\,C.C\equiv CH.$

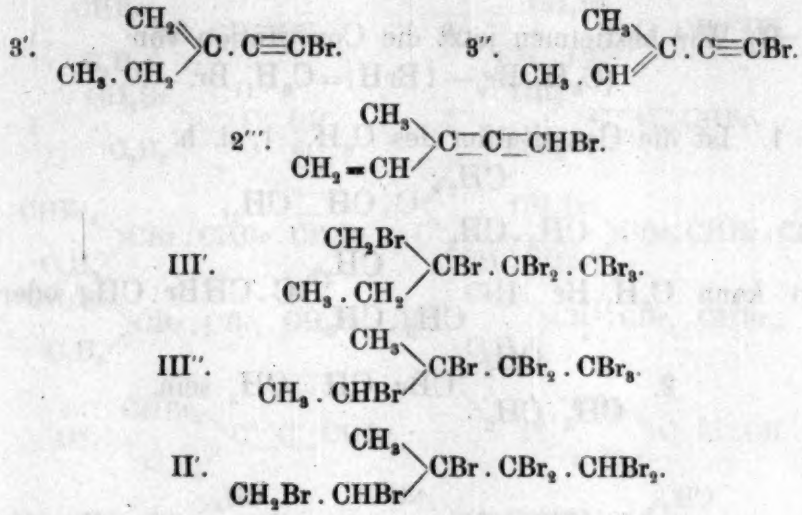
2‴. $CH_2=CH\diagup\!\!\diagdown CH_3\,C\equiv C-CHBr.$

3′. $CH_3.CH_2\diagup\!\!\diagdown CH_3\,C.C\equiv CBr.$ 3″. $CH_3.CH\diagup\!\!\diagdown CH_3\,C.C\equiv CBr.$

Gelangt man zu $C_6H_8Br_2$, so ist die Constitution dieses letzteren 1′, gelangt man zu C_6H_7Br, welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, so ist die Constitution dieses letzteren 1″ oder 1‴. In beiden Fällen ist die Constitution des $C_6H_{10}Br_4$ I, und die gesuchte Constitution des C_6H_{10} wird 1, d. h. $CH_3.CH_2\diagup\!\!\diagdown CH_2\,C.CH=CH_2$ sein.

Gelangt man dagegen zu C_6H_6, (welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt), so ist die Constitution dieses letzteren 2′ oder 2″, die Constitution von $C_6H_{10}Br_4$ ist II, die gesuchte Constitution des C_6H_{10} ist 2, d. h. $CH_3.CH\diagup\!\!\diagdown CH_3\,C.CH=CH_2.$

Gelangt man zu C_6H_7Br, welches ammoniakalisches Kupferchlorür nicht fällt, so ist die Constitution dieses letzteren 3′, 3″ oder 2‴.



3'. $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C . C{\equiv}CBr.$ 3''. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . C{\equiv}CBr.$

2'''. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 = CH \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CHBr.$

III'. $\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CBr_3.$

III''. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CHBr \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CBr_3.$

II'. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2Br . CHBr \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CHBr_2.$

3'''. Spaltet 1 BrH ab. 3^{IV}. Spaltet 2 BrH ab.
2^{IV}. Spaltet 3 oder 4 BrH ab.

Gelangt man zu $C_6H_6Br_6$, so ist dieses letztere 3''', $C_6H_7Br_7$ ist III', C_6H_7Br ist 3', $C_6H_{10}Br_4$ ist III, und die gesuchte Constitution des C_6H_{10} ist 3, d. h.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CH_2.$$

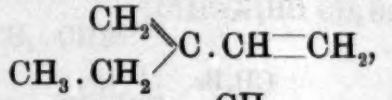
Gelangt man zu $C_6H_5Br_5$, so ist dieses letztere 3^{IV}, $C_6H_7Br_7$ ist $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CHBr \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CBr_3$, C_6H_7Br ist 3'', $C_6H_{10}Br_4$ ist III, und C_6H_{10} ist wieder $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CH_2$. Erhält man dagegen $C_6H_4Br_4$, oder $C_6H_3Br_3$, so ist das erstere $\begin{matrix} CH_3 \\ CHBr = C \end{matrix}\!\!>\!C . CBr{=}CBr_2$, das zweite $\begin{matrix} CH_2 \\ CH{\equiv}C \end{matrix}\!\!>\!C.CBr{=}CBr_2$; $C_6H_7Br_7$ ist jedenfalls II', C_6H_7Br ist 2''', $C_6H_{10}Br_4$ ist II, und die gesuchte Constitution des C_6H_{10} ist 2, d. h.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . CH{=}CH_2.$$

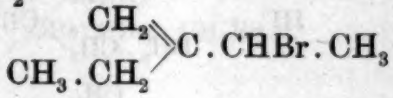
Allen Umständen nach muss somit die Constitution des C_6H_{10} auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff bestimmt werden können.

B) Wir bestimmen jetzt die Constitution von
$(C_6H_{12}Br_2 - 1\,BrH) = C_6H_{11}Br$.

1. Ist die Constitution des C_6H_{10} 1, d. h.

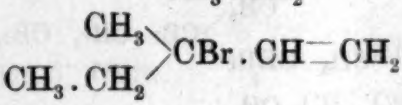


so kann $C_6H_{11}Br$ 1.



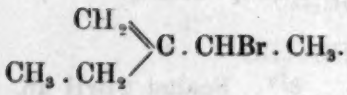
oder

2.

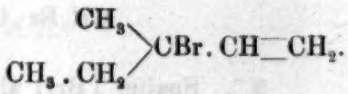


sein.

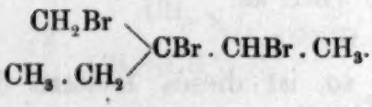
1.



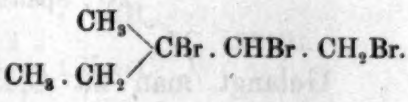
2.



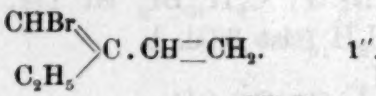
I.



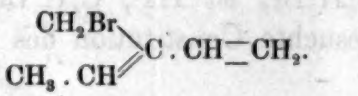
II.



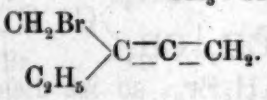
1′.



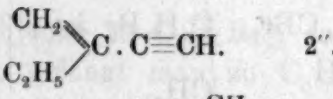
1″.



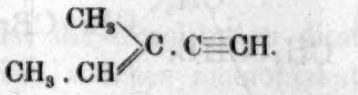
1‴.



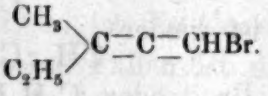
2′.



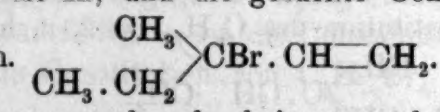
2″.



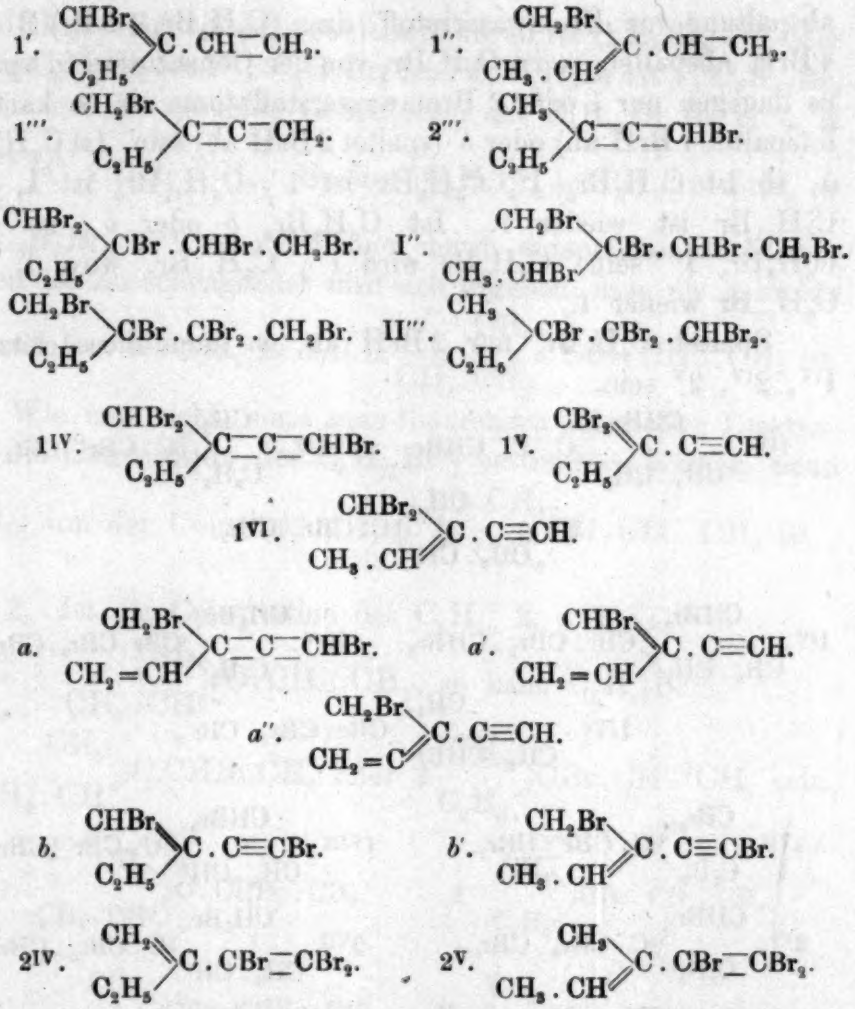
2‴.



Gelangt man zu C_6H_8 (welches ammoniakalisches Cu_2Cl_2 fällen wird) so ist die Constitution dieses letzteren 2′ oder 2″, $C_6H_{11}Br_3$ ist II, und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ ist 2, d. h.



Will man noch nebenbei untersuchen, welche Constitution das C_6H_8 besitzt, so genügt es wieder, Brom zu addiren und Bromwasserstoff abzuspalten: 2′ wird nur 2 BrH abspalten können, 2″ wird dagegen 3 BrH abspalten. Gewinnt man C_6H_9Br, so kann dieses letztere 1′, 1‴ und 2‴ sein.



Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, muss $C_6H_{11}Br$ die Constitution 1 besitzen, wenn $C_6H_9Br.Br_4$ nur mehr als 2 BrH abspaltet.

Gelangt man zu C_6H_5Br, so ist die Constitution dieses letzteren *a'* oder *a''*, $C_6H_9Br_5$ ist I'', C_6H_9Br ist 1'', $C_6H_{11}Br_3$ ist I, und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ ist 1, d. h. $\begin{matrix}CH_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.CHBr.CH_3$. Erhält man $C_6H_6Br_2$, welches ammoniakalisches Küpferchlorür fällt, so ist dieses letztere 1^V oder 1^{VI}, $C_6H_9Br_5$ ist I', C_6H_9Br ist 1', $C_6H_{11}Br_3$ ist I, und $C_6H_{11}Br$ wieder 1. Erhält man $C_6H_6Br_2$, welches ammoniakalisches Kupferchlorür nicht fällt, so kann dieses letztere *a*, *b*, *b'* sein. Ergiebt sich bei weiterer Anlagerung von Brom und Maximal-

abspaltung von Bromwasserstoff, dass ($C_6H_6Br_2 + 6\,Br$) 3 oder 4 BrH abspaltet, so ist $C_6H_6Br_2$ von der Constitution *a*, spaltet es dagegen nur 1 oder 2 Bromwasserstoffatome ab, so kann es *b* (spaltet 1 BrH ab) oder *b'* (spaltet 2 BrH ab) sein. Ist $C_6H_6Br_2$ *a*, so ist $C_6H_9Br_5$ I'', C_6H_9Br ist 1'', $C_6H_{11}Br_3$ ist I, und $C_6H_{11}Br$ ist wieder 1. Ist $C_6H_6Br_2$ *b* oder *b'*, so wird $C_6H_9Br_5$ I''' sein, C_6H_9Br wird 1''', $C_6H_{11}Br_3$ wird I, und $C_6H_{11}Br$ wieder 1.

Spaltet $C_6H_9Br_5$ nur 2 BrH ab, so kann dieses letztere 1^{IV}, 2^{IV}, 2^{V} sein.

1^{IV}. $\begin{matrix} CHBr_2 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CHBr.$ 2^{IV}. $\begin{matrix} CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C . CBr{=}CBr_2.$

2^{V}. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . CBr{=}CBr_2.$

I^{IV}. $\begin{matrix} CHBr_2 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CHBr_2.$ II^{IV}. $\begin{matrix} CH_2Br \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CBr_3.$

III^{V}. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CHBr \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CBr_3$

1^{VII}. $\begin{matrix} CBr_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C . CBr{=}CBr_2.$ 1^{VIII}. $\begin{matrix} CHBr_2 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . CBr{=}CBr_2.$

2^{VI}. $\begin{matrix} CHBr \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C . CBr_2 . CBr_3.$ 2^{VII}. $\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . CBr_2 . CBr_3.$

2^{VIII}. $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2{=}CHBr \end{matrix}\!\!>\!C . CBr_2 . CBr_3.$ 2^{IX}. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2{=}C \end{matrix}\!\!>\!C . CBr_2 . CBr_3.$

Gewinnt man $C_6H_6Br_6$, d. h. spaltet $C_6H_7Br_7$ nur 1 BrH ab, so ist $C_6H_6Br_6$ 2^{VI} oder 2^{VII}, welche aus $C_6H_7Br_7$ II^{IV} entstanden, $C_6H_7Br_3$ wird 2^{IV} sein, $C_6H_9Br_5$ ist II''', C_6H_9Br ist 2''', $C_6H_{11}Br_3$ ist II, und die gesuchte Constitution für $C_6H_{11}Br$ ist 2, d. h. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CH{=}CH_2.$ Gelangt man dagegen zu $C_6H_5Br_5$, d. h. spaltet $C_6H_7Br_7$ 2 BrH ab, so kann das 1^{VII}, 1^{VIII} und 2^{VIII}, 2^{IX} sein. Bei weiterer Addition von Brom und Einwirkung von alkoholischem Kali kann 1^{VII} nur 1 BrH, und 1^{VIII} nur 2 BrH abspalten, dagegen werden 2^{VIII} und 2^{IX} jedes 3 BrH abspalten können. Spaltet daher

($C_6H_5Br_5 + 4Br$) ein oder zwei BrH ab, so ist $C_6H_5Br_5$ 1^{VII} oder 1^{VIII}, $C_6H_7Br_7$ ist I^{IV}, $C_6H_7Br_3$ ist 1^{IV}, C_6H_9Br ist 1', $C_6H_{11}Br_3$ ist I, und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ ist 1, d. h. $\begin{matrix}CH_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.CHBr.CH_3$. Spaltet ($C_6H_5Br_5 + 4Br$) drei BrH, so ist $C_6H_5Br_5$ 2^{VIII} oder 2^{IX} und durch entsprechendes Durchgehen der Zwischenglieder wird sich ergeben, dass die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ 2, d. h. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CBr.CH{=}CH_2$ ist.

Wie man sieht, muss man theoretisch unter allen Umständen die Constitution des $C_6H_{11}Br$[1]) bestimmen können, wenn C_6H_{10} von der Constitution 1, d. h. $\begin{matrix}CH_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.CH{=}CH_2$ ist.

2. Ist die Constitution des C_6H_{10} 2, d. h. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH\end{matrix}\!\!>\!C.CH{=}CH_2$, so kann $C_6H_{11}Br$

1. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH\end{matrix}\!\!>\!C.CHBr.CH_3$ oder 2. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CBr.CH{=}CH_2$ sein.

1. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH\end{matrix}\!\!>\!C.CHBr.CH_3$. 2. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CBr.CH{=}CH_2$.

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CHBr\end{matrix}\!\!>\!CBr.CHBr.CH_3$. II. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CBr.CHBr.CH_2Br$.

1'. $\begin{matrix}CH_2\\CH_2=CH\end{matrix}\!\!>\!C.CH{=}CH_2$. 1''. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2=C\end{matrix}\!\!>\!C.CH{=}CH_2$.

1'''. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2=CH\end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CH_2$.

2'. $\begin{matrix}CH_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.C{\equiv}CH$. 2''. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH\end{matrix}\!\!>\!C.C{\equiv}CH$. 2'''. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CHBr$.

Gelangt man zu C_6H_8, d. h. spaltet $C_6H_{11}Br_3$ drei BrH ab, und fällt dieses nicht ammoniakalisches Kupferchlorür, so

[1]) Auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff.

ist die Constitution dieses letzteren 1′, 1″, 1‴, $C_6H_{10}Br_3$ wird jedenfalls I sein, und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ wird 1, d. h. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . CHBr . CH_3$ sein. Gewinnt man aber C_6H_8, welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, so ist dieses letztere 2′, 2″, oder gelangt man nur zu C_6H_9Br (d. h. spaltet $C_6H_{11}Br_3$ nur zwei BrH ab), so ist dieses letztere 2‴. Jedenfalls aber wird $C_6H_{11}Br_3$ II sein, und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ wird 2, d. h. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CH{=}CH_2$. Wie man sieht, muss unter allen Umständen[1]) die Constitution des $C_6H_{11}Br$ bestimmt werden können, wenn die Constitution des C_6H_{10} 2, d. h. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . CH{=}CH_2$ ist.

3. Ist C_6H_{10} von der Constitution 3, d. h. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CH_2$, so kann $C_6H_{11}Br$

1. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CBr . CH_3$ und 2. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CH{=}CH_2$ sein.

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CBr_2 . CH_3$. II. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CHBr . CH_2Br$.

1′. $\begin{matrix} CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C . C{\equiv}CH$. 1″. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . C{\equiv}CH$.

2′. $\begin{matrix} CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C . C{\equiv}CH$. 2″. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 . CH \end{matrix}\!\!>\!C . C{\equiv}CH$. 2‴. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CHBr$.

Erhält man C_6H_9Br, d. h. spaltet $C_6H_{11}Br_3$ nur 2 BrH ab, so ist C_6H_9Br 2‴, $C_6H_{11}Br_3$ II, und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ ist 2, d. h. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr . CH{=}CH_2$. Gelangt man dagegen zu C_6H_8 (welches ammoniakalisches

[1]) Auf Grund der einmaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff.

Kupferchlorür fällen wird), so kann es 1′, 1″, 2′, 2″ sein. Die Constitution des $C_6H_{11}Br$ kann in diesem zweiten Falle 1 oder 2 sein, wie früher; wir werden daher in diesem ungünstigen Falle noch die Constitution von ($C_6H_{11}Br \cdot Br_2 - 1BrH$), ($C_6H_{11}Br \cdot Br_2 - 2BrH$) untersuchen, d. h. die zweite Art Reduction anwenden.

Die Berechnung des

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot CHBr \cdot CH_3 - 2BrH\right), \quad \left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_4\end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot CHBr \cdot CH_3 - 1BrH\right)$$

war noch insofern interessant, als sie zeigte, dass auf Grund der Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff wir im Stande sind zu beantworten, in welcher dieser drei Ketten von verschiedener Länge das erste oder das zweite Bromwasserstoffatom sich abspaltet.

Ich habe somit durch die Berechnung einer Reihe beliebig gewählter Beispiele genügend gezeigt, dass wir, noch ohne zu der zweiten Art der Reduction der Combinationen zu greifen, auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximal-Abspaltung von Bromwasserstoff in den überaus meisten Fällen die Constitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen bestimmen können. Ich habe eine Reihe von Beispielen vorgeführt, und bei jedem dieser Beispiele ist gleichzeitig auch die Constitution von höheren Gliedern durch dieselbe Berechnung erkannt worden. Dass es hier, wie überall, günstigere und weniger günstige Fälle giebt, als die vorgeführten, ist selbstverständlich; eine einfache Berechnung giebt uns aber die Möglichkeit, immer vorauszusehen, welche Schwierigkeiten uns bei der Constitutionsbestimmung nach vorliegender Methode erwarten. In den meisten Fällen werden wir im Stande sein, mit rein chemischen Mitteln diese Reduction der Combinationen bis auf eine einzig theoretisch mögliche durchzuführen; in anderen Fällen werden wir zuerst eine theilweise Reduction der Combinationen auf Grund physikalischer Mittel, z. B. der Verbrennungswärme, des Lichtbrechungsvermögens der Körper u. s. w., unternehmen müssen, um dann nach vorliegender Methode die theoretisch einzig mögliche Combination zu finden. Durch die Bestimmung der einzig theoretisch möglichen Combination auf zwei Wegen,

wird der Nachweis der Constitution zu einem mathematisch-sicheren werden.

Am Schlusse möchte ich nur noch darauf aufmerksam machen, dass die Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff die überaus wichtigste und leichteste Darstellungsmethode von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen ist, dass die Darstellung der Körper und die Bestimmung ihrer Constitution somit gleichzeitig geschehen kann, dass bei der Bestimmung der Constitution eines Körpers gleichzeitig die Constitution der meisten dazu dargestellten gesättigten und ungesättigten Verbindungen erkannt wird.

Karlsruhe, 12. Juni 1891.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Thioharnstoffe;

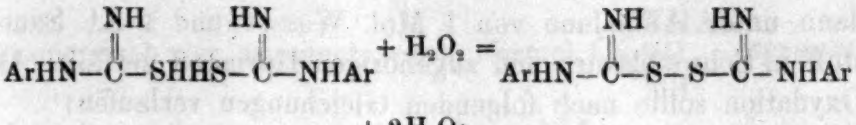
von

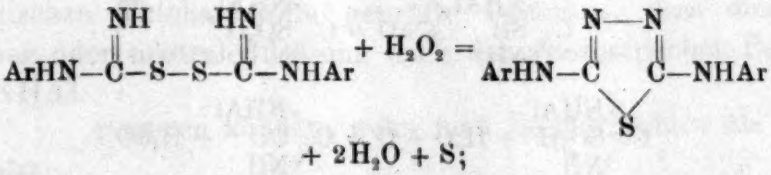
D. S. Hector.

In zwei früheren Mittheilungen[1]) habe ich meine Untersuchungen über das Verhalten der aromatisch substituirten Thioharnstoffe zu Oxydationsmitteln, besonders zu einer 3 procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung, dargelegt. Ich habe nun diese Untersuchungen auf einige Thioharnstoffe der aliphatischen Reihe und zwar den Allyl-, Methyl- und den einfachen Thioharnstoff selbst ausgedehnt. Diese Versuche haben gezeigt, dass die Reaction, die bei der Oxydation der aromatischen Thioharnstoffe mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung vor sich geht, allerdings auch eintritt, wenn aliphatische Thioharnstoffe mit demselben Oxydationsmittel unter übrigens gleichen Bedingungen behandelt werden, aber sich nur zur Hälfte vollzieht. In jenem Falle verläuft die Reaction nach den Gleichungen (Ar = arom. Radical):

---

[1]) Ber. 22, 1176 und 23, 357.

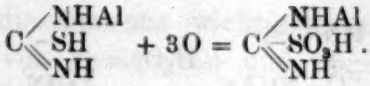
I. 

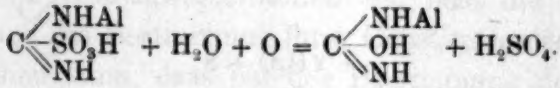
II. 

d. h. zunächst wird der Thioharnstoff zu einem Disulfid oxydirt, welches sodann unter Abscheidung der Hälfte seines Schwefels zu einem Oiazthiolderivat oxydirt wird; im letzten Falle dagegen bleibt die Reaction auf der ersten Stufe stehen und kann nicht durch Zusatz von mehr Oxydationsmittel weiter geführt werden. Ueber die Ursache dieses Unterschiedes sich zu äussern, ist es noch zu früh; weitere Untersuchungen über das Verhalten der mit Thioharnstoffen verwandten Verbindungen (wie Xanthogenamid, Sulfoxaminsäureester, Sulfoxamid, Thioamiden, Thiosemicarbaziden etc.) zum Wasserstoffsuperoxyd werden wahrscheinlich zur Aufklärung dienen. Aus einigen in dieser Richtung schon angestellten Versuchen scheint hervorzugehen, als sollte die Neigung zur Bildung von Oiazthiolderivaten wachsen, je nachdem das mit der Gruppe: $-C\begin{matrix}SH\\NH\end{matrix}$ in Verbindung stehende Radical von seinem basischen Charakter verliert. Eine Bedingung, dass die Oxydation eine der genannten Richtungen überhaupt nehmen soll, ist, dass die Oxydation in saurer Lösung sich vollzieht. Ist die Lösung neutral oder alkalisch, so wird kein Disulfid gebildet; der angewandte Thioharnstoff wird dann unter Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure in einen gewöhnlichen Harnstoff oder ein substituirtes Formamidin verwandelt. Diese Reaction deutet darauf hin, dass die aliphatischen Thioharnstoffe auch in neutraler und alkalischer Lösung nach der Formel $C\begin{matrix}NHAl\\SH\\NH\end{matrix}$ (Al = aliphat. Radical) reagiren und setzt, wie schon H. Storch[1]) angenommen hat, die Bildung einer Sulfonsäure in erster Linie voraus, die

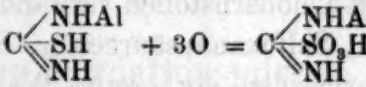
[1]) Ber. 22, 1176 und 23, 357.

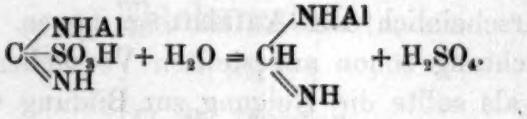
dann unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser und 1 At. Sauerstoff in Schwefelsäure und zugehörigen Harnstoff zerfällt. Die Oxydation sollte nach folgenden Gleichungen verlaufen:

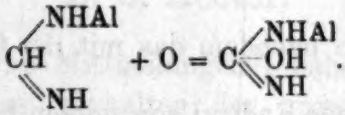
I. 

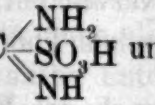
II. 

Aus einem unten folgenden Versuche scheint hervorzugehen, als bleibe die Reaction, wenn nur 3 At. Sauerstoff und 1 Mol. Wasser zugeführt wurden, bei der Bildung eines substituirten Formamidins stehen, welches erst dann durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in den bezüglichen Thioharnstoff übergeht. Danach verläuft die Reaction nach folgenden Gleichungen:

I. 

II. 

III. 

Versuche, diese mit aller Wahrscheinlichkeit als Zwischenbildungen auftretende Sulfonsäuren zu isoliren, sind von mir nicht gemacht worden, dagegen hat H. Storch[1]), der die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den einfachen Thioharnstoff besonders studirt hat, versucht, die dabei gebildete Sulfonsäure zu isoliren, welche Versuche an der grossen Zersetzbarkeit der Formamidinsulfonsäure  und der Schwierigkeit, die unorganischen Salze zu entfernen, bisher gescheitert sind.

Während sowohl die aliphatischen Thioharnstoffe als der einfache Thioharnstoff in alkalischer, neutraler und saurer

[1]) Ber. 22, 1176 und 23, 357.

Lösung nach der asymmetrischen Formel $C\begin{cases} NHAl \\ SH \\ NH \end{cases}$ reagiren, zeigt eine andere von mir gefundene, bisher nur auf die aliphatischen Thioharnstoffe geprüfte Reaction, dass diese in saurer oder neutraler Lösung nach der symmetrischen Formel $CS\begin{cases} NHAl \\ NH_2 \end{cases}$ reagiren können, wenn man Salpetrigsäure als Oxydationsmittel nimmt.

Fügt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung von Thiosinamin Kaliumnitritlösung, so sammelt sich allmählich unter Entwicklung eines farblosen Gases ein gelbes Oel auf der Flüssigkeit. Entzieht man dieses mit Aether, trocknet die Aetherlösung mit Chlorcalcium, und analysirt das zurückbleibende gelbe Oel, so findet man es nach der Formel $C_8H_{11}N_3S_2$ zusammengesetzt. Das bei der Reaction entwickelte farblose Gas ist Stickstoff, welcher sich allmählich mit braunrothen Dämpfen von Salpetrigsäure mischt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2C_3H_5NH.CS.NH_2 + 3HO.NO = C_8H_{11}N_3S_2 + 4H_2O + N_2 + 2NO.$$

Mit jedem Tröpfchen Kaliumnitritlösung, welches zu der schwefelsauren Thiosinaminlösung gesetzt wird, entsteht ein schweres, rothbraunes Oel, das sich jedoch sogleich löst, wobei die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Nachdem ein Theil der Kaliumnitritlösung zugesetzt worden ist, beginnen kleine Bläschen von Stickstoff an der Wand des Gefässes sich zu bilden und durch die Flüssigkeit emporzusteigen; weiterer Zusatz von Kaliumnitritlösung bewirkt nunmehr keine Fällung von rothbraunem Oel, dafür wird aber die ganze Flüssigkeit getrübt, und ein gelbes Oel sammelt sich auf der Oberfläche. Man kann annehmen, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft:

I. $$C_3H_5NH.CS.NH_2H_2N.CS.NHC_3H_5 + HONO = 2H_2O + C_3H_5NH.CS.NH.N:N.CS.NHC_3H_5.$$

II. $$C_3H_5NH.CS.NH.N:N.CS.NHC_3H_5 + 2HO.NO = 2H_2O + C_8H_{11}N_3S_2 + N_2 + 2NO.$$

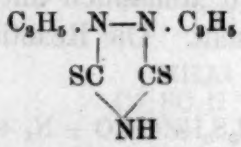
Die erste Reaction ist ein Diazotirungsprocess, die letztere eine Oxydation, von Stickstoffentwicklung begleitet. Während

des ersten Theiles wird die Salpetrigsäure vollständig absorbirt, und erst gegen Ende der Reaction erscheinen Dämpfe von Salpetrigsäure.

Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Salpetrigsäure in eine Wasserlösung von Thiosinamin eingeleitet wird. Wird Methylthioharnstoff mit Kaliumnitrit oder Schwefelsäure behandelt, so erhält man unter den gleichen Verhältnissen eine analoge Verbindung. Sowohl bei Anwendung von Thiosinamin als von Methylthioharnstoff, ist es jedoch nur der kleinere Theil des Thioharnstoffes, der jene Umwandlung erfährt. Der grössere Theil zerfällt beim Einleiten von Salpetrigsäure in Thiosinaminlösung in Allylamin und Ammoniak.

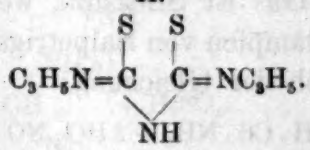
Was nun die rationelle Zusammensetzung der Verbindung $C_5H_{11}N_3S_2$ betrifft, so können, wenn man von der Stellung der ausserhalb des Kernes stehenden Radicale absieht, wohl nur zwei Constitutionsformeln in Betracht kommen und zwar:

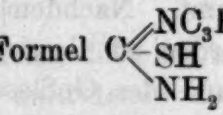
I.

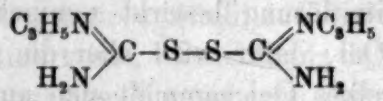


und

II.



Von diesen zwei Formeln muss man unzweifelhaft Nr. I vorziehen, denn wäre die Verbindung nach der Formel II zusammengesetzt, so setzte dieselbe voraus, dass das Thiosinamin nach der Formel  reagirt hätte. Wenn dies der Fall ist, muss dasselbe mit Wasserstoffsuperoxyd das Disulfid



geben, welches, mit Salpetrigsäure behandelt, zur Bildung einer Verbindung von der Formel II führt. So verhält es sich aber nicht. Leitet man Salpetrigsäure in eine wässrige Lösung des Sulfats jenes mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellten Disulfides ein, oder behandelt man eine solche Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, so bildet sich kein gelbes Oel, und schüttelt man die Lösung nach Behandeln mit Salpetrigsäure mit Aether aus, so liefert dieser beim Verdunsten nahezu

keinen Rückstand. Das Thiosinamin reagirt also mit Salpetrigsäure nicht gemäss der Formel $\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NC_3H_5 \\ CSH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, sondern nach der symmetrischen Formel $\begin{matrix} \diagup NHC_3H_5 \\ CS \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$.

Eine andere, vorher bekannte Reaction, spricht dafür, dass die monosubstituirten Thioharnstoffe beim Behandeln mit Salpetrigsäure nach der symmetrischen Formel reagiren: nämlich die, dass dieselben keine Nitrosoderivate geben, was man erwarten darf, wenn sie gemäss der Imidformel $\begin{matrix} \diagup NHC_3H_5 \\ C-SH \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{matrix}$ reagirten. Die Reaction mit Salpetrigsäure verläuft also folgendermassen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_3H_5.NH & & HN.C_3H_5 \\ | & & | \\ SC.NH_2H_2N.CS & & \end{matrix} + HO.NO = \begin{matrix} C_3H_5.NH & & HN.C_3H_5 \\ | & & | \\ SC.N:N.HN.CS & & \end{matrix} + 2H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_3H_5.N\boxed{H} & & \boxed{H}N.C_3H_5 \\ | & & | \\ SC.\boxed{N:N}HN.CS & & \end{matrix} + 2HO.NO = \begin{matrix} C_3H_5.N-N.C_3H_5 \\ | \quad\quad | \\ SC \quad CS \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{matrix} + 2H_2O + N_2 + 2NO.$$

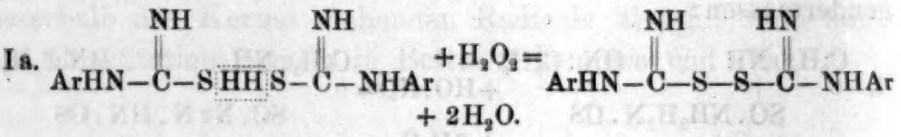
Versuche mit Thioharnstoff selbst und Salpetrigsäure sind von mir noch nicht gemacht worden. Dagegen hat L. Storch[1]) solche angestellt, um das Disulfid des Thioharnstoffes darzustellen. Beim Titriren einer salpetersauren Lösung von Thioharnstoff mit Natriumnitritlösung, „färbt sich", sagt er, „die Flüssigkeit braungelb, es entwickeln sich Gasblasen; nach und nach verblasst die Färbung. Die titrirte Lösung enthielt keine Schwefelsäure und kein Rhodan; nach einiger Zeit setzt sie Disulfidnitrat in schönen Kryställchen ab, . . nur etwa 50 % des Thioharnstoffes unterliegen der Disulfidbildung." Hieraus scheint hervorzugehen, dass eine analoge Verbindung auch hier gebildet worden sei; da aber nur 0,1 Grm. Thioharnstoff, in 10 Ccm. Wasser gelöst, zu dem Versuche genommen wurde,

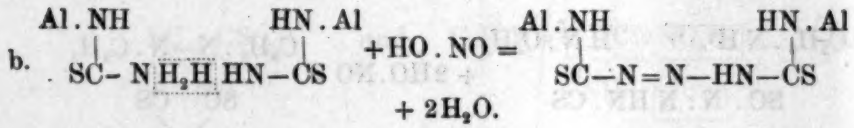
[1]) Wien. Mon. 1890.

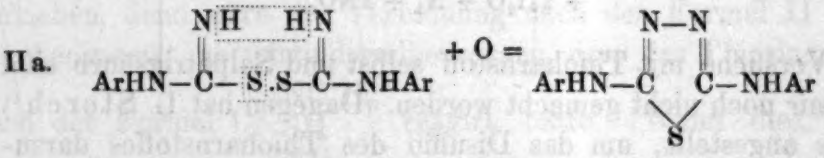
so löste sich die gebildete Verbindung wahrscheinlich in dem Wasser.

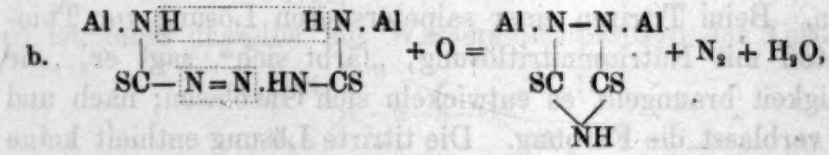
Die monosubstituirten Thioharnstoffe geben also zwei sehr interessante Reactionen. Mit Salpetrigsäure behandelt, giebt die aliphatische Reihe Tetrahydrotriazolderivate, die aromatische mit Salpetrigsäure oder Wasserstoffsuperoxyd Diazthiolderivate. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob die erstere Reaction auch für die aromatische Reihe, die letztere für die aliphatische gilt. Was die letztgenannte Reaction betrifft, so ist es mir noch nicht gelungen, Diazthiolderivate der aliphatischen Reihe darzustellen; aus einigen meiner Versuche scheint jedoch hervorzugehen, dass solche auch darstellbar sind. Da diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so werde ich später auf sie zurückkommen.

Schliesslich will ich die Aufmerksamkeit auf die grosse Analogie zwischen beiden Reactionen richten. Betrachten wir ihre Gleichungen:









so sehen wir, dass der Oxydationsprocess in Ia. dem Diazotirungsprocess in Ib. entspricht und dass die Reaction in IIa. von IIb. sich nur dadurch unterscheidet, dass die Schliessung zu dem fünfgliedrigen Kerne in IIa. unter Schwefelabscheidung, in IIb. unter Stickstoffentwicklung stattfindet, was aus den zwei verschiedenen Formeln, nach denen die substituirten Thioharnstoffe beim Behandeln mit den zwei Oxydationsmitteln reagiren, sich erklären lässt.

I. Thioharnstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

5 Grm. Thioharnstoff wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und dann mit 80 Grm. 3 procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung (1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Thioharnstoff) gekocht. Die Lösung wurde eingedampft und gab beim Erkalten schöne, nadelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 153° lag: es war unzersetzter Thioharnstoff.

Bei einem anderen Versuche wurden 2 Grm. Thioharnstoff auf dieselbe Weise mit Wasserstoffsuperoxyd in kleineren Portionen behandelt, wobei Schwefel ausfiel; seine Menge betrug 0,41 Grm. (für die halbe Schwefelmenge berechnet 0,42 Grm.). In diesem Falle wurden jedoch gegen 60 Grm. Wasserstoffsuperoxyd (= 2 Mol.) verbraucht, um die Hälfte des Schwefels auszufällen. Ein Theil der Lösung wurde zu einer dicken Flüssigkeit eingedunstet, die mit Alkohol versetzt wurde, wobei Salmiak ausfiel. Das Eindampfen und Fällen mit Alkohol wurde dreimal wiederholt, wonach die Lösung mit einem Ueberschuss von Platinchlorid gefällt wurde. Eine feinkörnige, hellgelbe Fällung wurde erhalten, welche sich bei der Analyse als Platinsalmiak erwies (ber. Pt 43,81 %, gef. 43,88 %). Die ganze Lösung wurde nun eingedampft, wobei ein dickes Oel zurückblieb, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die feste Masse wurde mit Alkohol ausgelaugt, welcher den Salmiak ungelöst liess; die Alkohollösung lieferte nach dem Eindampfen lange, strahlenförmige Krystalle von unzersetztem Thioharnstoff.

Bei einem anderen Versuche mit 5 Grm. Thioharnstoff und 150 Grm. Wasserstoffsuperoxyd wurde, nachdem der Schwefel zur Hälfte ausgefällt war, die chlorwasserstoffsaure Lösung eingedampft und mit Alkohol versetzt, um den grösseren Theil des gebildeten Salmiaks zu entfernen. Dann wurde das Filtrat abermals zu einer dicken Flüssigkeit eingedampft, die mit concentrirter Kalilauge versetzt wurde. Hierbei wurde nur eine Fällung von Chlorkalium erhalten. Die dekantirte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt; die Aetherlösung lieferte keinen Rückstand. Das vom Aether getrennte Destillat wurde mit Chlorwasserstoffsäure und einen Ueberschuss von Platinchlorid versetzt, wobei nur Platinsalmiak ausfiel.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, zerfällt der Thioharnstoff beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd in chlorwasserstoffsaurer Lösung in Schwefel- und Chlorammonium, wobei der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wird. Da nur die Hälfte des Schwefels ausgefällt wurde, so muss die zweite Hälfte zu Schwefelsäure oxydirt worden sein. Die Reaction ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2C\begin{cases}NH_2\\SH\\NH\end{cases} + O_5 + 3H_2O = 4NH_3 + S + H_2SO_4 + 2CO_2.$$

II. Rhodanammonium und Wasserstoffsuperoxyd.

Des Vergleiches halber habe ich einen Versuch mit Rhodanammonium und Wasserstoffsuperoxyd gemacht.

2 Grm. Rhodanammonium wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und bei Siedhitze mit 30 Grm. (= 1 Mol.) Wasserstoffsuperoxyd gemischt. Die Flüssigkeit nahm eine rothe Farbe an, und eine gelbrothe Fällung setzte sich sogleich ab, welche abfiltrirt wurde. Während des Kochens entwickelten sich scharfe, Nase und Augen angreifende Dämpfe von Rhodanwasserstoffsäure. Das Filtrat wurde wieder aufgekocht, wobei eine kleinere gelbe Fällung erhalten wurde. Das Filtrat wurde dann etwa 15 Minuten lang gekocht, wobei keine Fällung erhalten wurde. Nun wurden 15 Grm. Wasserstoffsuperoxyd wieder zugesetzt, welche eine neue Fällung gleich der ersteren bewirkten. Das Filtrat hatte nun seine rothe Farbe verloren. Da die Flüssigkeit beim Aufkochen klar blieb, so wurden abermals 15 Grm. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Hierbei wurde die Flüssigkeit vorübergehend röthlich gefärbt, eine Fällung aber nicht mehr erhalten. Die Lösung lieferte nur Salmiak als Rückstand.

Die gelbrothen und gelben Fällungen bestanden, wie zu erwarten, aus Pseudoschwefelcyan $HS.(CN)_3\begin{cases}S\\|\\S\end{cases}$, gebildet nach der Gleichung:

$$3HSCN + H_2O_2 = HS.(CN)_3\begin{cases}S\\|\\S\end{cases} + 2H_2O.$$

Die Fällung löste sich nicht in Alkohol, wohl aber in Kalilauge, aus welcher Lösung sie mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällt werden konnte. Beim Kochen der Lösung wurde Ammoniak entwickelt. Wurde die Kalilösung mit Silbernitrat versetzt, so entstand eine gelbe, bis braungelbe Fällung Cy_3S_3Ag(?).

III. Allylthioharnstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

a) In neutraler Lösung.

0,2059 Grm. Thiosinamin wurden in Wasser gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Nachdem die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde Chlorbaryum zugesetzt, wobei eine Fällung von Baryumsulfat erhalten wurde. Die Fällung wurde abfiltrirt, Wasserstoff-

superoxyd wieder zugesetzt und die Flüssigkeit abermals gekocht, welches Verfahren man wiederholte, solange noch Fällung nach Zusatz von Chlorbaryum erhalten wurde. Die Baryumsulfatfällungen wurden geglüht und gewogen. Sie enthielten zusammen 96,17 % des in dem Thiosinamin befindlichen Schwefels. Aus dem Versuche geht also hervor, dass in neutraler Lösung der Schwefel des Thiosinamins vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird.

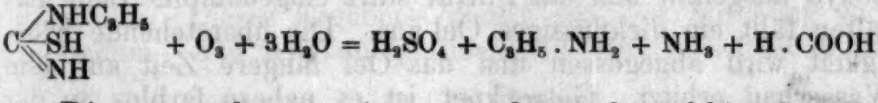
In einem anderen Versuche wurde Thiosinamin mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung oxydirt und die gebildete Schwefelsäure durch Kochen mit Barythydrat ausgefällt. Ein Theil des Filtrates wurde darauf mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, wobei eine gelbe krystallinische Fällung, die 40,22 % Pt enthielt, erhalten wurde.

In einem anderen Versuche wurde 1 Mol. Thiosinamin mit 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, die Lösung mit Baryt gekocht, wobei Ammoniak und Allylamin entwickelt und in einer Vorlage aufgenommen wurden. Das Destillat wurde mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt. Die erhaltene gelbe, krystallinische Fällung gab bei der Analyse 40,92 % Pt, woraus hervorgeht, dass gleiche Moleküle Ammoniak und Allylamin bei der Destillation gebildet worden sind.

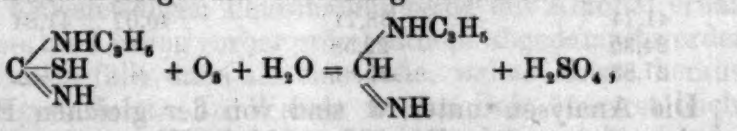
	Berechnet für $(NH_4Cl)_2.PtCl_4 + (C_3H_5.NH_2, HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	40,39	40,22	40,92 %.

In die nicht überdestillirte Flüssigkeit wurde, um den Barytüberschuss zu entfernen, Kohlendioxyd eingeleitet; das Filtrat gab abgedampft Krystalle von Baryumformiat.

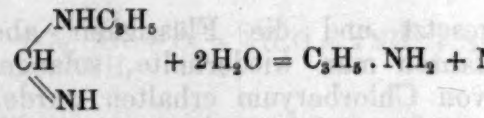
Thiosinamin zerfällt also bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung und beim Kochen des Oxydationsproduktes mit Baryt in Schwefelsäure, Ameisensäure, Allylamin und Ammoniak gemäss folgender Gleichung:



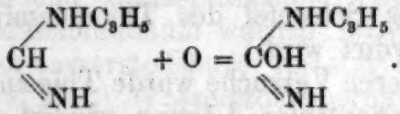
Die entstandene Ameisensäure deutet darauf hin, dass das durch die Oxydation gebildete schwefelfreie Produkt nicht Allylharnstoff ist, weil dieser beim Kochen mit Baryt in Allylamin, Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt. Die Oxydation ist vielmehr nach folgender Gleichung verlaufen:



worauf das gebildete Allylformamidin beim Kochen mit Baryt nach folgender Gleichung zerfällt:

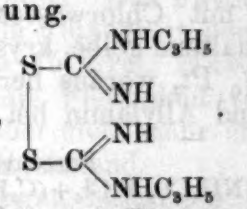


Wahrscheinlich bildet sich bei der Oxydation auch Allylharnstoff, besonders wenn ein Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist:



Nähere Untersuchungen über das Oxydationsprodukt sind noch nicht gemacht. Das Ziel meiner Versuche war zunächst, zu finden, welche Rolle der Schwefel des Thiosinamin bei der Oxydation spielt; es hat sich aus den Versuchen ergeben, dass der Schwefel des Thiosinamins und wahrscheinlich aller aliphatischen Thioharnstoffe bei der Oxydation in neutraler Lösung zu Schwefelsäure oxydirt wird; eine andere Reaction vollzieht sich

b) in saurer Lösung.

Allylformamidindisulfid, 

Um diese Verbindung zu erhalten, wird Thiosinamin in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure oder einer anderen Säure versetzt und darauf mit einer berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd (= $^1/_2$ Mol.) gekocht. Nur eine unbedeutende Fällung von Schwefel entsteht. Nachdem diese abfiltrirt worden und die Flüssigkeit erkaltet ist, wird sie mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, um die zugesetzte Schwefelsäure zu entfernen; der überschüssige Baryt wird mit Kohlendioxyd ausgefällt und das Filtrat stark eingedampft. Beim Erkalten fällt ein dickflüssiges Oel aus. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Oel längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Getrocknet ist es nahezu farblos, in der Wärme dickflüssig, erstarrt aber im Exsiccator zu einer festen, glasähnlichen Masse.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_4S_2$:	Berechnet für $C_8H_{14}N_4S_2+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H	6,09	6,45	6,81	7,08	6,31 %
C	41,74	38,71	40,07	41,84	39,18 „
N	24,35	22,58	—	—	21,40 „
S	27,83	25,81	—	—	26,17 „.

Die Analysen unter 3 sind von der gleichen Bereitung; danach scheint das Disulfid 1 Mol. Wasser zu enthalten, welches nicht bei 100° weggeht.

Das Disulfid ist eine starke, zweisäurige Base. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, in kaltem ist es dagegen ziemlich schwer löslich; die Lösung bläut rothes Lackmuspapier. Es ist in Alkohol löslich, wenngleich weniger als in Wasser und kann aus der Lösung mit Aether ausgefällt werden, wobei es als dickes, halbflüssiges Oel ausfällt. Es ist in Benzol und Chloroform unlöslich. Ein krystallisirendes Salz habe ich nicht darstellen können; Versuche in dieser Richtung sind mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Essigsäure gemacht. Alle Salze dieser Säuren sind in Wasser äusserst leicht löslich. Das Disulfid ist nicht destillirbar; wird es erhitzt, so entwickelt es Dämpfe von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, und ein gelbes Oel destillirt über.

Das Disulfid wird beim Kochen mit Blei- oder Quecksilberoxyd nicht entschwefelt, nur eine geringe Menge von Schwefelmetall bildet sich. Wird eine Disulfidlösung mit Silbernitrat versetzt, so entsteht eine weisse Fällung, die jedoch, zumal in der Wärme, sogleich braun, schliesslich schwarz wird. Wird die Lösung mit Silbernitrat gekocht, so entsteht Schwefelsilber; doch muss sie damit mehrere Stunden gekocht werden, ehe sie vollständig entschwefelt wird.

Eine wässrige Lösung des Disulfides giebt, ausser mit Silbernitrat, auch Fällungen mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Ferro- und Ferricyankalium.

Wird eine Disulfidlösung mit Barythydrat gekocht und leitet man die gebildeten Gase durch ein Kühlrohr, dann in Wasser, so wird dieses bald stark alkalisch, das Destillat riecht nicht nach Ammoniak oder Allylamin, hat vielmehr einen anderen, eigenthümlichen, unangenehmen Geruch. Die Wasserlösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, dann abgedampft und mit Platinchlorid gefällt. Es entstand eine gelbe Fällung, welche, nach Trocknen bei 100°, 40,47% Pt enthielt. Dieses Ergebniss deutet auf eine Mischung von Ammonium- und Allylaminplatinchlorid hin (berechnet dafür 40,29% Pt).

Allylformamidindisulfidsulfat, $C_8H_{14}N_4S_2 + H_2SO_4 + H_2O$.

Dieses Salz wird durch Fällen einer mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirten, schwefelsauren Thiosinaminlösung mit Alkohol erhalten, nachdem die Lösung vorher grösstentheils abgedampft worden ist. Das Sulfat fällt dann als eine zähe, weisse Masse heraus, die nicht krystallisirt. In Wasser ist das Salz äusserst leicht löslich. Wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, ist das ausgefällte Salz nicht ganz rein, sondern enthält ausser Wasser

einen Ueberschuss von Schwefelsäure und unorganische Verunreinigungen von dem angewandten Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Analyse des im Exsiccator eine Woche getrockneten Salzes wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_8H_{14}N_4S_2+H_2SO_4+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
H	5,20	5,37	5,36	5,32	—
C	27,75	27,23	26,67	27,01	—
H_2SO_4	29,88	—	—	—	33,00
H_2O	5,20	—	—	—	—

Unorg. Bestandtheile	5.	6.	7.
H_2O	3,84	3,45	—
Unorgan. Bestandtheile	—	—	1,25.

Berechnet man die von dem unreinen Salz oben gefundenen Kohlen- und Wasserstoffprocentzahlen, nachdem die unorganischen Verunreinigungen abgezogen worden sind, auf wasserfreies reines Salz, so erhält man:

	Berechnet für $C_8H_{14}N_4S_2+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H	4,88	4,92	4,91	4,87
C	29,27	29,21	28,55	28,95.

Wird eine concentrirte Lösung des Sulfats mit concentrirter Kalilauge versetzt, so fällt das Disulfid als ein dickes, weisses Oel aus.

Das Pikrat: $C_8H_{14}N_4S_2.2HO.C_6H_2(NO_2)_3$, erhält man durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Disulfidsulfates mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das allmählich ausfallende Salz wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Es bildet feine, gelbe Körnchen, die bei 178°—180° schmelzen. Nach dem Trocknen im Exsiccator verloren sie beim Erhitzen auf 100° nichts vom Gewicht. Die Analyse gab:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
H	2,91	3,17	—
C	34,88	35,28	—
N	20.35	—	20,38.

Die Stickstoffanalyse wurde mit nicht umkrystallisirtem Salz gemacht. Des Vergleiches halber dargestelltes Thiosinaminpikrat schmilzt bei 196°.

Das Chloroplatinat: $C_8H_{14}N_4S_2, 2HCl.PtCl_4+2H_2O$, fällt als eine rothbraune, beim Erkalten der Lösung erstarrende Masse aus, wenn Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid einer warmen Lösung des schwefelsauren Disulfides zugesetzt werden. Die Fällung wurde bei 70° getrocknet.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
Pt	28,84	28,47	28,52.

Zu einer Wasserbestimmung reichte das Material nicht aus.

Chloroplatinat: $(C_8H_{14}N_4S_2, 2HCl)_3 . (PtCl_4)_2$. Ein Platinat von dieser Zusammensetzung wurde zweimal erhalten, unter übrigens gleichen Verhältnissen als bei der Darstellung des früheren. Es schmilzt wie dieses unter 100°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
H	3,03	2,90	—	—
C	18,19	16,93	—	—
Pt	24,64	24,55	25,29	24,81.

Die Quecksilberchloridverbindung:

$$C_8H_{14}N_4S_2, 4HgCl_2$$

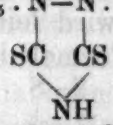
fällt bei Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu einer Lösung des Disulfides als ein weisses, krystallinisches Pulver heraus. Es schmilzt bei 171°—172°, löst sich nicht in Essigsäure, wie die entsprechende Thiosinverbindung (nach Will[1]).

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,26	4,59
Cl	21,61	21,49

Mit Methylthioharnstoff sind bisher nur einige Oxydationsversuche gemacht worden, die jedoch gezeigt haben, dass die Reaction ebenso verläuft, wie bei Thiosinamin.

IV. Allylthioharnstoff und Salpetrigsäure.

Diallyldisulfotetrahydrotriazol



.

5 Grm. Thiosinamin wurden in Wasser gelöst, Schwefelsäure zugesetzt und darauf in kleineren Portionen 4 Grm. in Wasser gelöstes Kaliumnitrit; mit jedem Tröpfchen Kaliumnitritlösung entstand ein schweres, rothbraunes Oel, das sich in Wasser sogleich löste. Das Wasser wurde allmählich unter Stickstoffentwicklung durch ein sich ausscheidendes Oel getrübt, welches sich auf der Oberfläche sammelte. Die Lösung wurde mehrmals mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit einer schwachen Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach 24stündigem Trocknen mit Chlorcalcium und freiwilligem Abdunsten wurde ein gelbes Oel von äusserst stechendem Geruche erhalten. Nachdes das Oel im Exsiccator 1 bis 2 Tage gestanden, war dieser Geruch verschwunden, er rührte wahrscheinlich von beigemengten Spuren Senföl her. Das Oel hatte nun einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Bei den Analysen verschiedener Präparate wurde erhalten:

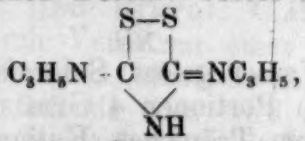
	Berechnet für $C_8H_{11}N_3S_2$:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
H	5,16	5,32	5,79	5,78	5,47
C	45,07	44,73	44,39	43,23	45,27
N	19,72	19,85	—	—	—
S	30,05	30,12	—	—	29,71.

[1]) Ann. Chem. 52, 11.

Wird Salpetrigsäure in eine kalte wässrige Lösung von Thiosinamin eingeleitet, so bewirkt jede Blase die Entstehung eines braunen Oeles, welches sich sogleich im Wasser löst. Gasblasen werden zunächst nicht entwickelt; die Salpetrigsäure wird vollständig absorbirt. Die Lösung nimmt einen stechenden Geruch, wahrscheinlich von Senföl an. Nach einiger Zeit beginnen kleine Gasblasen an der Wand des Kolbens zu entstehen, dann erst wird die Lösung durch Ausscheidung jenes gelben Oels getrübt.

Wird die mit Aether extrahirte Lösung eingedampft, so bleibt eine dicke, farblose Flüssigkeit zurück, welche, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, ein gelbes, krystallinisches Pulver liefert, das bei der Analyse 40,61 % Pt gab, mithin auf ein Gemisch vnn Ammonium- und Allylaminplatinchlorid (ber. 40,29 % Pt) deutet.

Die erhaltene Verbindung ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, ist eine schwache Base, die mit Platinchlorid, Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Kupfersulfat Fällungen giebt. Wird eine Alkohollösung davon mit Silbernitrat versetzt, so entsteht eine weisse Fällung, die beim Erhitzen sogleich schwarz wird. Die Verbindung wird leicht entschwefelt, was auch mit der angenommenen Formel besser stimmt, als mit der auch denkbaren



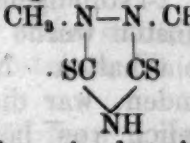
die jedoch aus anderen Gründen, die vorher dargelegt worden sind, unwahrscheinlich ist.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_{11}N_3S_2, HCl)_2 . PtCl_4$, entsteht als eine gelbe, krystallinische Fällung, wenn Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid einer alkoholischen Lösung der Verbindung zu gesetzt wird.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,32	23,17.

V. Methylthioharnstoff und Salpetrigsäure.

Dimethyldisulfotetrahydrotriazol,



Diese Verbindung wird in analoger Weise wie das Allylderivat bei Behandlung einer Lösung von Methylthioharnstoff mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure gebildet. Sie ist ein gelbes Oel, dessen Reactionen mit denen des Allylderivates übereinstimmen. Eine Elementaranalyse gab:

	Berechnet:	Gefunden:
H	4,35	5,15
C	29,81	29,27.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Ueber zwei neue Selenosalze;

von

R. Schneider.

In der siebenten seiner Abhandlungen über neue Schwefelsalze, die sich in Pogg. Ann. **149**, 381 ff. abgedruckt findet, hat der Verf. auf Grund vorläufiger Beobachtungen angegeben, dass in einigen der schönen platinhaltigen Schwefelsalze, über die in der dritten Abhandlung[1]) ausführlich berichtet worden war, der Schwefel — allem Anschein nach isomorph — durch Selen vertreten werden könne.

Der Verf. hat inzwischen einige dieser Selenosalze etwas näher untersucht und theilt kurz mit, was er über die beiden im Folgenden beschriebenen beobachtet hat.

1. Kaliumplatin-Selenostannat.

Man erhält diese Verbindung ziemlich leicht durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Platinschwamm und 6—8 Thln. Einfach- oder Zweifach-Selenzinn mit 30—40 Thln. kohlensaurem Kali und 30—40 Thln. Selen im bedeckten Porzellantiegel, wobei die Masse, nachdem das Schäumen aufgehört hat, 8—10 Minuten in gleichmässigem Fluss zu erhalten ist.

Beim Behandeln der völlig erkalteten Schmelze mit Wasser hinterbleibt ungelöst das Selenostannat, gemengt indess mit Selen, das sich aus der selenkaliumhaltigen Lauge bei der Berührung mit der Luft ziemlich schnell und in nicht ganz unbedeutender Menge ausscheidet. Durch wiederholte Digestion des ungelösten Rückstandes mit mässig concentrirter Kalilösung lässt sich indess das beigemengte Selen leicht und vollständig entfernen und das Selenostannat, das von der Kalilösung nicht angegriffen wird, im reinen Zustande erhalten.

Die Ausbeute entspricht nicht ganz der Menge des angewandten Platins, da ein kleinerer Theil desselben als lösliches Kaliumselenoplatinat neben Kaliumselenostannat und dem Ueberschuss von Selenkalium in die Lauge (von dunkelblutrother Farbe) übergeht. Ebenso wie dies gelöste Platin muss auch das in grosser Menge in die Lauge übergegangene Selen auf geeignete Weise daraus abgeschieden werden, um bei neuen Schmelzungen zu dienen.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Kaliumplatin-Selenostannat bildet ein aus kleinen, lebhaft metallglänzenden, dunkelbleigrauen, hexagonalen Tafeln bestehendes Krystallpulver, das sich bei der mikroskopischen Betrachtung durchaus gleichmässig und von fremden Beimengungen völlig frei erweist.

Behufs der Analyse wurde die Substanz mit der 4—6fachen

[1]) Pogg. Ann. **138**, 604.

Menge Salpeter und etwas Kali im Silbertiegel geschmolzen, die erkaltete Schmelze zunächst mit Wasser, darauf mit Salzsäure erschöpft und aus den vereinigten Auszügen (von saurer Reaction) durch Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt. Die vom Zweifach-Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wurde, um die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, wiederholt mit Salzsäure abgedampft und endlich durch einen Ueberschuss von schwefliger Säure das Selen gefällt.

Der mit Wasser und Salzsäure erschöpfte Rückstand der Schmelze wurde in Königswasser gelöst, wobei noch eine geringe Menge von Zinnsäure ungelöst blieb, und aus der Lösung das Platin als Platinsalmiak gefällt.

0,680 Grm. Substanz (bei 100° getr.) gaben 0,081 Grm. Zinnsäure, 0,258 Grm. Selen und 0,310 Grm. Platin. Diese Werthe befinden sich mit der Formel

$$K_2Se, PtSe, PtSe, PtSe\}SnSe_2$$

in ziemlich guter Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

		Berechnet:	Gefunden:
K_2	78,26	6,23 %	—
Pt_3	582,90	46,41 „	45,60 %
Sn	118,00	9,39 „	9,37 „
Se_6	477,00	37,97 „	37,35 „
	1256,16	100,00 %.	

Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Lebhaft metallglänzende, scharf ausgebildete, hexagonale Täfelchen, bei auffallendem Licht von bleigrauer, schwach ins Röthliche getönter Farbe, nur in äusserst dünnen Schichten mit rothbrauner Farbe durchscheinend. Abgesehen von diesem Farbenunterschiede zeigt die Verbindung aber in ihrem ganzen äusseren Habitus eine grosse Aehnlichkeit mit dem früher[1]) vom Verf. beschriebenen Kaliumplatin-Sulfostannat von analoger Zusammensetzung; allem Anschein nach ist sie auch isomorph mit diesem.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung an der Atmosphäre vollkommen unveränderlich. Beim Erhitzen an der Luft verliert sie alles Selen, das zum grösseren Theil als solches, zum Theil auch als selenige Säure entweicht; der hierbei bleibende Rückstand besteht wesentlich aus einem Gemenge von Platin und zinnsaurem Kali.

An Wasser, Ammoniak und Kali giebt sie weder in der Kälte noch in der Wärme etwas Lösliches ab. Auch von Salzsäure wird sie selbst beim Erwärmen nicht angegriffen und sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem entsprechenden Sulfosalz, welches selbst an verdünnte Salzsäure bei der Digestion den ganzen Gehalt an Kalium — und zwar ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff — vollständig abgiebt.

[1]) Pogg. Ann. 138, 612.

2. Natriumplatin-Selenostannat.

Die Erwartung, dass durch Zusammenschmelzen der oben genannten Stoffe in demselben Verhältniss, jedoch unter Ersetzung des kohlensauren Kalis durch kohlensaures Natron, die der vorstehend beschriebenen Kaliumverbindung entsprechende Natriumverbindung von gleicher Reinheit wie jene zu erhalten sein werde, hat sich nicht völlig bestätigt gefunden. Zwar bildet sich unter den angedeuteten Bedingungen als Hauptprodukt diese Natriumverbindung, doch pflegen derselben variable Mengen einer anderen, in dünnfasrigen, schwarzgrauen Krystallen anschiessenden Verbindung beigemengt zu sein, die sich von jener durch Schlämmen nur schwierig trennen lassen.

Diese dünnen, grauen Krystalle, die sich besonders in die obere Schicht der Schmelze eingelagert finden, sind bis jetzt nicht in einer für die quantitative Analyse hinreichenden Menge erhalten worden, doch scheinen sie nach der damit angestellten Prüfung gar kein Natrium, sondern nur Platin, Zinn und Selen zu enthalten. Hiernach und nach dem ganzen äusseren Habitus dieser Verbindung zu urtheilen, hält der Verf. es nicht für unwahrscheinlich, dass dieselbe das Analogon des früher[1]) von ihm beschriebenen *Tetraplatin-Sulfostannats* ($4PtS, SnS_2$) darstellt. Es würde ihr demnach die Formel $4PtSe, SnSe_2$ zukommen, doch bedarf dies noch der weiteren experimentellen Bestätigung.[2])

Rein und frei von allen fremden Beimengungen wird das Natriumplatin-Selenostannat erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von 10 Thln. Platinschwamm, 5—6 Thln. Zweifach-Selenzinn, 40 Thln. kohlensaurem Kali, 5—6 Thln. kohlensaurem Natron und 40 Thln. Selen über einem mässig starken Gebläse zusammenschmilzt und die Masse etwa 10 Minuten im Fluss erhält. Bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser hinterbleibt ungelöst das Selenosalz als ein Aggregat metallglänzender, bleigrauer Krystallblättchen, denen indess (aus oben angedeutetem Grunde) etwas Selen beigemengt ist. Das letztere muss daher auch in diesem Falle durch Digestion des Krystallpulvers mit Kalilösung beseitigt werden. Was dann hinterbleibt, erweist sich bei der mikroskopischen Betrachtung als ein völlig gleichmässiges, aus lebhaft metallglänzenden, bleigrauen, hexagonalen Blättern bestehendes Krystallpulver, das äusserlich der unter 1 beschriebenen Kaliumverbindung zum Verwechseln ähnlich ist.

---

[1]) Pogg. Ann. 148, 633.

[2]) Es verdient versucht zu werden, ob diese graue Verbindung nicht als Hauptprodukt erhalten wird, wenn der im obigen Verhältniss bereiteten Schmelze auf 40 Theile Soda etwa 30 Theile Salmiak zugesetzt werden, wodurch eine Verarmung derselben an Selennatrium eintritt und wodurch sie zugleich (in Folge der Bildung von Chlornatrium) schwerer schmelzbar wird.

Die bemerkenswerthe Thatsache, dass die hier in Rede stehende Natriumverbindung weit sicherer im reinen Zustande dann erhalten wird, wenn in der Schmelze neben viel Pottasche eine nur beschränkte Menge Soda enthalten ist, als wenn die Schmelzung mit Soda allein ausgeführt wird, kann nicht wohl anders erklärt werden als durch die Annahme, dass sich die qu. Verbindung in dem leichter schmelzbaren Kali und Natron enthaltenden Gemenge *vor* der Kaliumverbindung bildet und frei von dieser auskrystallisirt, während sie sich bei der höheren Temperatur, die bei Anwendung von Soda allein zur Schmelzung erforderlich ist, nicht unter gleich günstigen Bedingungen für ihre Bildung und ihre Beständigkeit zu befinden scheint.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate waren folgende:

1. 0,751 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,348 Grm. Platin und 0,288 Grm. Selen. Die Zinnbestimmung ging durch ein Versehen verloren.

2. 0,3075 Grm., durch anhaltendes Rösten an der Luft zersetzt, gaben 0,034 Grm. schwefelsaures Natron, 0,036 Grm. Zinnsäure und 0,144 Grm. Platin.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel

$$Na_2Se, PtSe, PtSe, PtSe\}SnSe_2$$

in ziemlich guter Uebereinstimmung, wie aus Folgendem erhellt.

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
Na_2	46,0	3,76 %	—	3,58 %
Pt_3	582,9	47,63 „	46,30	46,83 „
Sn	118,0	9,64 „	—	9,20 „
Se_6	477,0	38,97 „	38,35	—
	1223,9	100,00		

Das Verhalten dieser Verbindung ist dem der entsprechenden Kaliumverbindung ganz analog. Besonders hervorgehoben zu werden verdient, dass auch sie der Einwirkung verdünnter Salzsäure ausgesetzt werden kann, ohne Natrium abzugeben oder sonst eine Zersetzung zu erfahren.

Wird dieselbe nach dem Trocknen bei 100°—110° im Strome von trocknem Wasserstoffgas erhitzt, so tritt erst bei beginnender Rothgluth unter Entweichen von Selenwasserstoff und unter Auftreten von wenig freiem Selen Reduction ein; diese schreitet indess selbst bei voller Rothgluth nur sehr träge fort, — der Art, dass selbst bei Bearbeitung von nur etwa 0,5 Grm. Substanz stundenlanges Erhitzen erforderlich ist, ehe die sich langsam abschwächenden Reductions-Erscheinungen ihr Ende erreichen.

Als Reductions-Rückstand hinterbleibt eine weiche, blättrige, grauweisse, schwach zusammengesinterte Masse, die wesentlich ein Gemenge von Platin, Zinn und Selennatrium zu sein scheint. Dieselbe giebt bei der Behandlung mit Wasser einen schwach alkalisch reagirenden Auszug, der beim Verdunsten an der Luft Selen ausscheidet. Der mit Wasser und darauf mit etwas

stark verdünnter Salzsäure erschöpfte Rest zeigt ein Gewicht welches annähernd der Summe des Platin- und Zinngehaltes des ursprünglichen Selenosalzes entspricht.

0,633 Grm. Substanz hinterliessen, auf diese Weise behandelt, 0,363 Grm. = 57,3 % Rückstand. Der Gehalt der Verbindung an Platin und Zinn beträgt zusammen 57,2 %.

Hiernach dürfte der Verlauf der Reduction im Wesentlichen ausgedrückt sein durch die Zeichen

$$Na_2Se, 3PtSe\}SnSe_2 + 10H = 5H_2Se + Na_2Se + 3Pt + Sn.$$

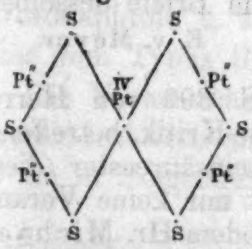
Hinsichtlich ihrer Constitution schliessen sich die beiden hier besprochenen Selenosalze den zahlreichen platinhaltigen Sulfosalzen an, die der Verf. früher dargestellt und für deren Zusammensetzung er[1]) das allgemeine Schema

$$\overset{II}{X}\overset{II}{S}, \overset{II}{X}\overset{II}{S}, \overset{II}{X}\overset{II}{S}, \overset{II}{X}\overset{II}{S}\}\overset{IV}{Z}\overset{II}{S}_2$$

gegeben hat, worin X ein zweiwerthiges Element oder eine zweiwerthige Gruppe, Z dagegen ein vierwerthiges Element oder eine dem gleichwerthige Gruppe bedeutet.

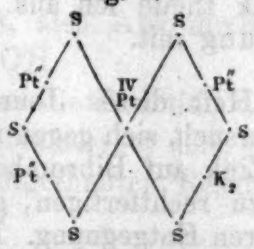
Wie etwa die gegenseitige Bindung der Atome im Mol. dieser Verbindungen zu denken sei, erhellt aus den nachstehenden graphischen Darstellungen, von denen sich die erste auf die Verbindung bezieht, die gewissermassen als Prototyp der ganzen Reihe anzusehen ist, während die dritte die Constitution des oben unter 2 beschriebenen Selenostannats veranschaulicht.

Fig. 1.



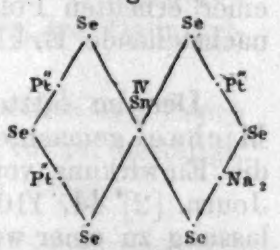
Tetraplatin-Sulfoplatinat.

Fig. 2.



Kaliumplatin-Sulfoplatinat.

Fig. 3.



Natriumplatin-Selenostannat.

Die centrale Stellung des vierwerthigen Atoms lässt erkennen, dass von hier aus der Zusammenhalt des ganzen Mol. beherrscht, und den Verbindungen der Charakter von Sulfosalzen aufgedrückt wird. Sollte die Annahme gestattet sein, dass die 6 Schwefel- (resp. Selen-)atome von den 6 Ecken aus ihre Wirkungssphäre ausbreiten, so dürfte vielleicht ein Zusammenhang zwischen dieser Anordnung und der bei der Mehrzahl der in Rede stehenden Verbindungen wiederkehrenden hexagonalen Form der Krystalle vermuthet werden.

---

[1]) Pogg. Ann. 138, 604.

Wie dem aber auch sei: die obigen Figuren wollen zunächst nicht mehr bedeuten als einfache Bindungsschemata in planimetrischer Form und sie sind als solche selbstverständlich weit entfernt, über die eigentliche *Stereostructur* der betreffenden Verbindungen irgend welche Auskunft zu geben.

Der Verf. beschränkt sich darauf, an den beiden vorstehenden Beispielen nachgewiesen zu haben, dass in einigen (und wahrscheinlich in den meisten) der von ihm dargestellten platinhaltigen Sulfosalze der Schwefel durch Selen — allem Anschein nach isomorph — vertreten werden kann. Den Gegenstand weiter zu verfolgen, liegt nicht in seiner Absicht und er überlässt gern jüngeren Chemikern den weiteren Ausbau eines Arbeitsgebietes, welches eine reiche Ausbeute an interessanten Thatsachen und an neuen Verbindungen von grosser Schönheit zu liefern verspricht.

Berlin, im August 1891.

Erklärung.

Auf Wunsch des Herrn Ad. Claus und zur Vermeidung einer erneuten Polemik theile ich aus einem Briefe desselben nachstehende Erklärung mit. E. v. Meyer.

Der im letzten Heft dieses Journ. S. 399 von Herrn Michael gemachte Versuch, sich gegen meine Kritik, betreffend die Einwirkung von Zink auf Bibrombernsteinsäureester (dies. Journ. [2] 44, 110), zu rechtfertigen, giebt mir keine Veranlassung zu einer weiteren Entgegnung. Nachdem Hr. Michael den ihm von mir nachgewiesenen chemischen Denkfehler ohne Weiteres (a. a. O. S. 421) hat zugestehen müssen, dürfte wohl überhaupt den Lesern Ihres Journales ein weiteres Ausspinnen dieses im Ganzen recht untergeordneten Themas ohne jedes Interesse sein, und ich will unter diesen Umständen Hrn. Michael gern das letzte Wort gelassen haben.

Freiburg, im October 1891.

Ad. Claus.

Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf Isonitrosoverbindungen

von

M. Schmidt.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Vor einigen Jahren erhielt Raschig bei seinen Untersuchungen über das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure die Amidosulfonsäure $NH_2.SO_2.OH$[1]) und zwar durch Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. Anlässlich dieser Beobachtung bemerkte Raschig, dass es wohl auch von Interesse sein dürfte, das Verhalten der schwefligen Säure zu Derivaten des Hydroxylamins kennen zu lernen; es wurde daher eine systematische Bearbeitung von Isonitrosoverbindungen vorgenommen, und zwar betrafen die angestellten Versuche zunächst das Verhalten der schwefligen Säure, resp. des Natriumbisulfits zu Alkylderivaten des Hydroxylamins der Constitution

$$R'.NH(OH) \text{ und } R'.NR'(OH),$$

sodann zu Oximen verschiedener Art (Acetoxim, Nitrosophenol, Nitrosonaphtole u. s. w.), also Abkömmlingen des Hydroxylamins vom Typus $R''.NOH$.

Die Voraussicht, dass die Reaction der schwefligen Säure Verschiedenheiten aufweisen werde, hat sich vollauf bestätigt, wie die in Folgendem mitgetheilten Resultate zeigen.

I. Einwirkung schwefliger Säure auf β-Benzylhydroxylamin, $C_6H_5.CH_2—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}.OH$

β-Benzylhydroxylamin kam als salzsaures Salz zur Verwendung, welches aus dem unter II erwähnten β-Dibenzylhydroxylamin dargestellt wurde.[2])

Zuerst wurde eine kleine Menge des völlig reinen Salzes in ca. 30procent. Natriumbisulfitlösung gelöst, und diese Lösung

[1]) Ann. Chem. 241, 161—252. Ber. 20, 584, 1158; Ref. 625.

[2]) Behrend u. Leuchs, Ann. Chem. 257, 223.

mit Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich einige weisse, büschelförmig gruppirte Krystalle ab, die sich als schwefelhaltige, organische Verbindung erwiesen und bei 180° unter Zersetzung schmolzen. — Da jedoch die Ausbeute zu gering war und beim Eindampfen der Lösung anorganisches Salz mit auskrystallisirte, so wurde nunmehr salzsaures β-Benzylhydroxylamin in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen in verschlossenem Kolben hatten sich ähnliche Krystalle wie aus der Natriumbisulfitlösung, aber in grösserer Menge abgeschieden; dieselben wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, zerrieben, stark gepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Verbindung ist nicht gerade beständig, da sie leicht Schwefelsäure abspaltet; die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung zeigte infolgedessen noch ungünstigere Resultate bei der Analyse wie die unmittelbar erhaltene; es empfiehlt sich daher, zur Darstellung reines salzsaures β-Benzylhydroxylamin zu verwenden.

Die Analysen ergaben, dass die vorliegende Verbindung Monobenzylamidosulfonsäure ist, welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält:

$$(C_6H_5 . CH_2) . NH . SO_2OH + {}^1/_2 H_2O.$$

Es ergaben:

1. 0,3642 Grm. bei 12° und 763 Mm. 22,3 Ccm. N, entsprechend 0,0266 Grm. oder 7,30%.

2. 0,1840 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2872 Grm. CO_2 und 0,0932 Grm. H_2O, entsprechend 42,66 % C und 5,59 % H.

3. 0,2158 Grm. nach Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 0,2459 Grm. $BaSO_4$ oder 0,0337 Grm. S = 15,66%.

(Das schon geglühte Baryumsulfat musste noch mit heissem Wasser ausgewaschen werden.)

	Ber. f. $NH(C_7H_7) . SO_2OH + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
C_7	42,82	42,66 %
H_{10}	5,10	5,59 „
N	7,14	7,30 „
S	16,32	15,66 „.

Die Entstehung der Benzylamidosulfonsäure ergiebt sich gemäss der Gleichung:

$$(C_7H_7)HN . OH . HCl + H . SO_2OH = (C_7H_7)HN . SO_2OH + H_2O + HCl.$$

In Alkalien ist die Säure löslich; die entstandenen Salze sind in Wasser löslich und wegen der Unbeständigkeit der Säure nicht dargestellt worden.

Im Luftbade längere Zeit auf 120° erhitzt, zeigte die Säure keine Gewichtsabnahme trotz des Gehaltes an Krystallwasser, da dieses zur Bildung von Schwefelsäure dient; die Substanz erhielt aber ein verändertes Aussehen und gab in der heissen wässrigen Lösung mit Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure bewirkt die vollständige Abspaltung der Schwefelsäure (siehe Schwefelbestimmung).

II. Einwirkung schwefliger Säure auf β-Dibenzylhydroxylamin,

$$C_6H_5 . CH_2—N . OH$$
$$\quad\quad\quad

Mikroskop als ein Haufwerk dünner Täfelchen, welche mit den schon erwähnten zuerst ausgeschiedenen Nadeln durchsetzt sind, zu erkennen giebt. Man saugt zunächst ab und wäscht mit kaltem Wasser nach, wodurch die Täfelchen vollständig in Lösung gehen, während die Nadeln auf dem Filter bleiben.[1]) Das Filtrat liefert mit Salzsäure reichliche Mengen der erwarteten Dibenzylamidosulfonsäure. Dieselbe ist jedoch in kaltem Wasser schon leicht löslich, unlöslich dagegen in mässig verdünnter Salzsäure. Man wäscht daher die gut abgesaugte Säure mit letzterer öfters aus, presst stark ab und trocknet im Vacuumexsiccator. Etwa noch anhaftende Salzsäure wird durch Stehenlassen über Kalk im Vacuum entfernt.

Die Analysen der so behandelten Säure ergaben folgende Resultate:

1. 0,2283 Grm. lieferten bei 750 Mm. und 11° 9,9 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0112 Grm. oder 4,91 %.

2. 0,3355 Grm. lieferten bei 758 Mm. und 8° 13,8 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0166 Grm. oder 4,94 %.

3. 0,2671 Grm. lieferten, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,5507 Grm. Kohlensäure und 0,1336 Grm. Wasser, entsprechend 56,19 % C und 5,54 % H.

4. 0,2925 Grm. lieferten nach Erhitzen im Rohr mit rauchender Salpetersäure auf 100° und Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbaryum 0,2392 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0,0328 Grm. Schwefel oder 11,21 %.

(Durch Erhitzen von 0,3456 Grm. Substanz im Thermostaten wurden aus der wässrigen Lösung mit Chlorbaryum 0,2786 Grm. Baryumsulfat erhalten, entsprechend 0,0378 Grm. oder 10,93 % Schwefel.)

5. Durch Erhitzen im Thermostaten liess sich das Krystallwasser nicht bestimmen (siehe unten), nach den Analysen muss man 1 Mol. annehmen.

---

[1]) Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser nochmals gereinigt, doch war ihre Menge zu gering, um sie vollständig zu untersuchen. Sie sind löslich in Ammoniak, durch Säuren wieder fällbar; Schmelzpunkt bei 140°, Schwefel enthalten sie nicht.

Analysenresultat:

0,1907 Grm. gaben bei 754 Mm. und 18° 10 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0114 Grm. oder 5,97 %.

0,1435 Grm. lieferten 0,3506 Grm. Kohlensäure und 0,0828 Grm. Wasser, entsprechend 66,62 % C und 6,41 % H.

	Berechnet für $(C_7H_7)_2N.SO_2OH+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C_{14}	56,27	56,19 %	—
H_{17}	5,76	5,54 „	—
N	4,74	4,91	4,94 %
S	10,84	11,21	10,93 „.

Die Dibenzylamidosulfonsäure bildet sich nach der Gleichung:

$$(C_7H_7)_2.N.OH+NaHSO_3+HCl=(C_7H_7)_2.N.SO_2OH+H_2O+NaCl.$$

Sie ist, frisch dargestellt, in kaltem, nach dem Trocknen in heissem Wasser löslich, in diesem Fall wurde etwas Schwefelabspaltung bemerkt; Salzsäure fällt sie sofort wieder aus, Essigsäure nicht. Ihr Schmelzpunkt liegt (unter Zersetzung) bei 160° (bei raschem Erhitzen des Oelbades bei 170°).

Löslich ist die Säure ferner in Ammoniak, heissem Alkohol und in Eisessig; die ammoniakalische Lösung reducirt Silberlösung nicht. Der leichten Zersetzlichkeit halber wurden wenig Versuche angestellt, Salze der Säure darzustellen; ihre alkoholische Lösung gab mit alkoholischem Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich aber als schwefelsaures Silber erwies; beim Vermischen wässriger Lösungen der Säure und Silbernitrat schieden sich einige compacte Krystalle ab, welche aber wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnten. — Die ammoniakalische Lösung der Säure lieferte beim Eindampfen ein weisses Salz, welches mit Natronlauge Ammoniak entwickelt. Dem Verhalten der Säure im Thermostaten nach, kann dasselbe aber nur Ammoniumsulfat sein, da beim Erhitzen stets Schwefelsäure abgespalten wird.

Der Krystallwassergehalt liess sich durch Erhitzen im Thermostaten nicht bestimmen, es trat statt einer Gewichtsabnahme eine geringe Zunahme ein. Die nach 4—5 stündigem Erhitzen auf 120°—130° im Luftbad entstandene Masse wurde in Wasser gelöst; zunächst zeigte sich, dass hierbei die Schwefelsäure vollständig abgespalten war (siehe unter Analysen).

Mit Ammoniak entstand ein weisser Niederschlag, im Ueberschuss löslich; Salzsäure fällte ihn wieder, löste ihn aber im Ueberschuss wieder auf. Natronlauge bewirkte einen ähnlichen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels jedoch unlöslich. Bei einem Versuch, den durch Ammoniak entstandenen Niederschlag in Salpetersäure zu lösen, schieden

sich nach einiger Zeit lange, weisse Nadeln aus, welche auch direct beim Vermischen des in Wasser gelösten Zersetzungsproduktes mit Salpetersäure entstanden. Mit Eisensulfat und concentrirter Schwefelsäure gaben sie die Salpetersäurereaction; in Wasser sind sie löslich, durch Salpetersäure wieder fällbar; der Schmelzpunkt liegt bei 190°; auf Platinblech erhitzt, verpuffen sie schwach.

Analysen:

1. 0,2192 Grm. lieferten bei 766 Mm. und 14° 19,5 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0231 Grm. oder 10,53 %.

2. 0,1090 Grm. lieferten 0,2572 Grm. Kohlensäure und 0,0648 Grm. Wasser, entsprechend 64,31 % C und 6,6 % H.

Die Nadeln sind demgemäss als salpetersaures Dibenzylamin zu betrachten, denn es sind für $(C_7H_7)_2HN.HNO_3$

	Berechnet:	Gefunden:
C_{14}	64,61	64,31 %
H_{16}	6,15	6,60 „
N_2	10,76	10,53 „.

Die Bildung von salpetersaurem Dibenzylamin erklärt sich dadurch, dass durch Erhitzen der Säure schwefelsaures Dibenzylamin entsteht, im Sinne der Gleichung:

$$(C_7H_7)_2N.SO_2OH + H_2O = (C_7H_7)_2.NH.SO_4H_2,$$

und das letztere setzt sich mit Salpetersäure zu schwer löslichem salpetersauren Dibenzylamin um.

III. Einwirkung schwefliger Säure auf Acetoxim, $(CH_3)_2C=NOH$.

Das Acetoxim wurde aus Aceton und salzsaurem Hydroxylamin dargestellt[1]), es kam jedoch auch käufliches zur Anwendung. Ein Theil desselben wurde in Wasser gelöst und schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich weisse, compacte Krystalle ab, welche bei Anwendung concentrirter Lösungen schon direct in geringer Menge entstanden. Dieselben sind unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Ammoniak. Der Schmelzpunkt lag bei 200°; durch Kochen mit Salzsäure wurde sämmtliche Schwefelsäure abgespalten.

[1]) Ber. 15, 1824.

Die qualitative Analyse ergab das Fehlen von Kohlenstoff, im Uebrigen lieferten:

1. 0,1280 Grm. bei 755 Mm. und 14° 16 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0187 Grm. oder 14,60 %.

2. 0,1359 Grm., durch Kochen mit Salzsäure zerlegt, 0,3267 Grm Baryumsulfat, entsprechend 0,0449 Grm. Schwefel oder 33,05 %.

Die abgeschiedenen Krystalle waren daher Amidosulfonsäure, welche sich aus dem durch wässrige schweflige Säure in Aceton und Hydroxylamin zerlegten Acetoxim gebildet hatten:

$$(CH_3)_2C:NOH + H.SO_2OH = (CH_3)_2CO + H_2N.SO_2OH.$$

	Ber. f. $H_2N.SO_2OH$:	Gefunden:
N	14,43	14,60 %
S	32,99	33,05 „.

Was die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Acetoxim (sowie auch auf andere Oxime) betrifft, so hat schon von Pechmann hierüber Untersuchungen angestellt[1]), es wurden daher die Versuche auf andere, vorzüglich auf beständigere Isonitrosoverbindungen gerichtet.

IV. Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosophenol, $C_6H_4 \cdot \overset{\cdot NOH}{O}$.

Das Nitrosophenol, wie auch die meisten der nachfolgend behandelten Isonitrosoverbindungen, wurde nach dem Verfahren von Groves und Stenhouse[2]) mit 15 procent. Nitrosylsulfat dargestellt.

Die Versuche mit gasiger schwefliger Säure lieferten keine directen Resultate; es trat zwar stets Einwirkung unter gleichzeitigem Lösen mit brauner Farbe ein, doch schied sich aus den Lösungen weder beim Stehen noch beim Eindampfen eine krystallinische Verbindung aus; dagegen reducirten dieselben ammoniakalische Silberlösung wie die später beschriebenen Amidonaphtolsulfonsäuren.

Als Lösungsmittel wurden angewandt Alkohol, Aether und Salzsäure von 35 %. Aus Aether schied sich das Nitrosophenol

[1]) Ber. 20, 2539 u. 2904.

[2]) Ann. Chem. 188, 353.

unverändert wieder aus. Das in Wasser suspendirte und mit schwefliger Säure behandelte Nitrosophenol löste sich beim Erwärmen, es schieden sich aber nur braune Massen ab, aus denen keine einheitliche Verbindung zu isoliren war. Auch war durch Ueberschichten mit Alkohol und Aether nichts zu erhalten.

Durch Auflösen in Natriumbisulfit und Zersetzen mit Salzsäure entsteht auch eine braune Lösung, jedoch scheidet sich nichts aus derselben ab, auch ist durch Ausschütteln mit Aether nichts zu erhalten.

V. Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosoresorcin und Dinitrosoorcin,

$C_6H_3O(OH)(NOH)$ und $C_6H(CH_3)O_2(NOH)_2$.

Beide Körper wurden nach dem Verfahren von Groves und Stenhouse[1]) dargestellt.

a) Die Wechselwirkung von Nitrosoresorcin und schwefliger Säure lieferte ähnliche Resultate wie die von Nitrosophenol: eine einheitliche Verbindung war nicht zu gewinnen, sondern stets nur dunkel gefärbte Massen. Die erhaltenen Lösungen reducirten ammoniakalische Silberlösung und sind leicht oxydabel. Einschluss von Nitrosoresorcin mit schweflige Säure enthaltendem Alkohol in ein Rohr und Erhitzen auf 110° bewirkte auch keine Bildung einer einheitlichen Verbindung.

In Natriumbisulfit löst sich Nitrosoresorcin schon ohne Erwärmen mit smaragdgrüner Farbe auf, welche beim Erwärmen oder längerem Stehen an der Luft in Braun übergeht. Salzsäurezusatz macht die Lösung allmählich gelb, bei Anwendung warmer Lösungen geschieht dies sofort, eine Verbindung scheidet sich jedoch nicht aus; durch Zersetzen der Natriumbisulfitlösung mit Essigsäure und Vermischen mit Alkohol wurde auch nichts erhalten.

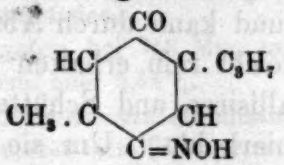
b) Dinitrosoorcin wurde in Wasser suspendirt, und dieses mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt, beim Erwärmen löst es sich mit tiefbrauner Farbe. Jedoch auch hier ist die erwartete Verbindung weder durch Verdunsten noch Schütteln

[1]) Ann. Chem. 188, 353.

mit Alkohol und Aether zu erhalten. Die Lösung reducirt stark ammoniakalische Silberlösung; mit concentrirter Salzsäure gesättigt, schied sie nichts aus, auch nicht durch Zusatz von Alkohol und Aether. — Das in Alkohol suspendirte Dinitrosoorcin wurde durch schweflige Säure überhaupt nicht verändert, auch nicht beim Erwärmen.

In Natriumbisulfit löst es sich jedoch schon bei schwachem Erwärmen mit grüner Farbe, welche durch Salzsäurezusatz in Roth übergeht; eine Verbindung scheidet sich zwar nicht ab, jedoch reducirt die Lösung ammoniakalische Silberlösung.

VI. Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosothymol.



Die Darstellung des Nitrosothymols geschah auch nach dem Verfahren von Groves und Stenhouse, war aber insofern erschwert, als Thymol sehr viel Wasser zur Lösung bedarf. Immerhin wurde noch eine zu einigen Versuchen genügende Menge erhalten. Nitrosothymol verhält sich im Vergleich mit den vorhergehenden Verbindungen insofern ganz anders, als es weder durch gasförmige, bezüglich wässrige schweflige Säure noch durch Natriumbisulfitlösung angegriffen wird. Auch Einschluss in ein Rohr mit wässriger schwefliger Säure oder Natriumbisulfit und Erhitzen auf 100°, resp. 150° bewirkt keine Einwirkung.

VII. Einwirkung schwefliger Säure auf die Nitrosonaphtole.

A. α-Nitroso-β-naphtol, $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ C(NOH)-CO\end{cases}$.

Bei den nachfolgenden Versuchen kam das Nitroso-β-naphtol des Handels zur Anwendung. Einige Gramm desselben wurden in warmem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und schweflige Säure eingeleitet.

Zur Zeit der Sättigung bemerkte man einen Uebergang der braunen Farbe in ein röthliches Violett und zugleich Ab-

scheidung röthlicher Flocken, welche sich beim Stehen noch vermehrten und unter dem Mikroskop als kleine Nädelchen erschienen. Dieselben wurden abgesaugt, mit schwefligsäurehaltigem Alkohol oder Wasser gewaschen und durch Abpressen und Erwärmen im Luftbad getrocknet. Rein lässt sich die Verbindung jedoch so nicht erhalten, sie ist meist noch gefärbt und gab daher auch anfänglich ungenügende Ergebnisse bei der Analyse. — Eine Reinigung erzielt man dadurch, dass man die Substanz in schwefligsäurehaltigem Wasser suspendirt, zum Kochen erhitzt, durch Zufügen von Ammoniak löst und sofort mit Salzsäure die Verbindung wieder ausfällt. Nach dem Erkalten und einigem Stehen hat sie sich wieder vollständig abgeschieden und kann durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Aether leicht rein erhalten werden. (Ausserdem nochmaliges Umkrystallisiren und Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle.) Um sie zu trocknen, breitet man zweckmässig die mit Alkohol und Aether gewaschene Substanz auf Fliesspapier aus und lässt im Vacuum stehen. — Erwärmen im Luftbad und etwaige Krystallwasserbestimmung hierdurch führt zu ungenügenden Resultaten, da sich die Verbindung hierbei leicht oxydirt.

Die alkoholische Mutterlauge schied beim Verdampfen des Alkohols nur noch einen geringen Theil der Substanz ab, zuletzt blieben stets schwarze Massen zurück, aus denen trotz mannigfacher Versuche nichts mehr von jenem Körper zu erhalten war.

Grössere Mengen desselben wurden durch Anwendung von Natriumbisulfit gewonnen, und zwar trägt man zweckmässig in eine siedende, ca. 35% $NaHSO_3$ enthaltende Lösung unter Umrühren fein zerriebenes Nitroso-β-naphtol ein, solange sich dasselbe noch zu einer hellgelben Flüssigkeit löst; sobald letztere auch nur dunkelgelb wird, fügt man noch etwas Natriumbisulfit zu und zersetzt die filtrirte heisse Lösung mit concentrirter Salzsäure; beim Erkalten scheiden sich reichliche Mengen prismatischer Nadeln ab. Behufs vollständiger Reinigung werden dieselben nach dem Absaugen und Auswaschen entweder durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure oder am besten durch Umkrystallisiren aus Natriumbisulfitlösung gereinigt. In dieser löst sich die Verbindung beim Kochen

leicht auf (die stark verdünnte Lösung fluorescirt schön himmelblau), beim Erkalten (resp. auch nach vorherigem Kochen mit Thierkohle) fällt sie in lichtgelben, nach längerer Berührung mit der Luft schwach röthlich werdenden Nadeln aus.

Nach den Analysen ist der vorliegende Körper als eine Amidonaphtolsulfonsäure aufzufassen, und zwar zum Unterschied von der später dargestellten als α-Amido-β-naphtolsulfonsäure, ohne dass hierdurch die vollständige Constitution ausgedrückt werden soll.

Ergebnisse der Analyse:

1. Das Krystallwasser liess sich durch Erhitzen, selbst im Kohlensäurestrom, nicht ermitteln, da hierbei Zersetzung eintritt; nach den Analysen ist $^1/_2$ Mol. vorhanden.

2. 0,1895 Grm. gaben bei 758 Mm. und 17° 9,1 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0105 Grm. oder 5,54 %.

3. 0,2430 Grm. lieferten, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4290 Grm. Kohlensäure und 0,1068 Grm. Wasser, entsprechend 48,15 % Kohlenstoff und 4,89 % Wasserstoff. — Ferner lieferten 0,2048 Grm. 0,3598 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser, entsprechend 47,90 % Kohlenstoff und 4,99 % Wasserstoff.

4. 0,1652 Grm. gaben nach Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure im Rohr und Fällen mit Chlorbaryum 0,1602 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0,0220 Grm. Schwefel oder 13,31 %.

(Zu diesen Analysen sei bemerkt, dass die Verbindung sehr schwer verbrennlich ist.)

	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}SO_2OH\\OH\\NH_2\end{matrix} + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C_{10}	48,39	48,15	47,90 %
H_{10}	4,03	4,89	4,99 „
N	5,64	5,54 %	—
S	12,90	13,31 „	—.

Die α-Amido-β-naphtolsulfonsäure bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix} + 2HSO_2OH = C_{10}H_5\begin{matrix}SO_2OH\\NH_2\\OH\end{matrix} + H_2SO_4.$$

Auf Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich unter Aufschäumen und Ausstossen tief violetter Dämpfe; die zurückbleibende Kohle verbrennt nur sehr langsam.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether,

sowie in Benzol, löslich in Natriumbisulfit, Natriumacetat, in Ammoniak und anderen Alkalien, durch Salzsäure erfolgt Wiederausfällung. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich, Wasser schlägt sie wieder nieder.

Die alkalischen Lösungen sind an der Luft ungemein oxydirbar, sodass man beim Wiederausfällen nach einigem Stehen die Krystalle schon röthlich gefärbt erhält. — Ammoniakalische Silberlösung wird sofort reducirt, ein quantitativer Versuch ergab, dass 0,1324 Grm. Substanz 0,2174 Grm. Silber ausfällten, also auf 1 Mol. Säure annähernd 3 Atome Silber.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150°—160° erhitzt, spaltet sich Schwefelsäure vollständig ab, auch Ammoniak gab sich mittelst Natronlauge in der Flüssigkeit zu erkennen, eine schwarze stickstoffhaltige Masse blieb als Rückstand.

Die bisher bekannten Amido-β-naphtolsulfonsäuren sind von Witt[1]) dargestellt worden und zwar durch Behandeln der bekannten β-Naphtolsulfonsäuren mit Diazoverbindungen und Reduction der gebildeten Azofarbstoffe. Mit diesen Säuren ist die oben beschriebene Säure bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen worden; ihre Verschiedenheit von denselben ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen.

1. Amido-β-naphtol-α-sulfonsäure.

Diese von Witt beschriebene Säure ist stets roth gefärbt und krystallisirt in rechtwinklig gezackten, blass rosenrothen Blättern. Ferner ist sie schwer löslich in Natriumacetat, sämmtlich Eigenschaften, welche der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure fehlen. Dagegen hat sie mit dieser die leichte Löslichkeit in Alkalien, die rasche Oxydation dieser Lösungen und das Ausfallen metallischen Silbers bei Zusatz von ammoniakalischem Silbernitrat gemeinsam.

2. Amido-β-naphtol-β-sulfonsäure.

Diese Säure ist bereits von Meldola und Griess dargestellt worden, ihr Natriumsalz ist das in der Photographie

[1]) Ber. 21, 3468 ff.

verwendete *Eikonogen.*[1]) Aus diesem wurde eine Quantität der Säure durch Zersetzen mit Salzsäure dargestellt, und folgende Verschiedenheiten von der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure constatirt. Die Säure aus dem Eikonogen wird bei der Oxydation stets violett, die andere röthlich, erstere verbrennt ferner auf Platinblech ohne den tief violetten Dampf der letzteren. Die Lösung der Säure von Meldola in Natriumbisulfit fluorescirt nicht, wie dies bei der Isomeren aus Nitroso-β-naphtol beobachtet wurde.

Durch Erhitzen im Rohr auf 150° mit concentrirter Salzsäure konnte bei der Meldola'schen Säure keine Schwefelsäureabspaltung nachgewiesen werden, ferner liefert sie mit Natriumnitrit und Schwefelsäure keine nitrirte Säure wie die Isomere aus Nitroso-β-naphtol (s. unten), eine solche wurde auch nicht durch Ausschütteln der rothen Flüssigkeit mit Aether gewonnen. In siedendem Wasser ist die Säure von Meldola in kleinen Mengen löslich, in grösseren zersetzt sie sich, für die α-Amido-β-naphtolsulfonsäure gilt weder das eine noch das andere.

3. Amido-β-naphtol-δ-sulfonsäure.

Nach Witt ist diese Säure stets violett, ihre alkalische Lösung färbt sich nur langsam braun, und ammoniakalische Silberlösung wird erst nach einigen Secunden und nicht im Augenblick der Vermischung reducirt. Das langsame Eintreten dieser Reactionen unterscheidet sie vorzüglich von der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure.

4. Amido-β-naphtol-γ-sulfonsäure.

Diese Säure ist nach Witt die beständigste der erwähnten vier Sulfonsäuren, vor allem ist sie noch weniger empfindlich gegen Alkalien, Oxydationsmittel und Silbersalze, was als Hauptunterschied von der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure zu betrachten ist. Auch erscheint letztere nie in kugligen Drusen unter dem Mikroskop, wie Witt dies von seiner Säure beschreibt.

---

[1]) Monit. Scient., Mai 1890; Zeitschrift Humboldt, März 1890. Schulz, Chemie des Steinkohlentheers 2.

Verhalten zu Oxydationsmitteln.

Durch eine Lösung der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure in wenig Ammoniak wurde mehrere Stunden Luft geleitet; die Farbe war zuletzt tiefbraun und beim Verdampfen hinterblieb eine ebenso gefärbte Masse. Dieselbe erweckte ihrem Aussehen nach wenig Vertrauen und wurde daher nicht analytisch untersucht. Sie entwickelt mit Natronlauge Ammoniak und ist in warmem Alkohol vollkommen löslich, beim Einleiten von schwefliger Säure wird aber die ursprüngliche Säure nicht regenerirt. Das Filtrat der mit Wasser und Salzsäure aufgerührten Masse enthält Schwefelsäure.

Chlorsaures Kali, Chromsäure, Kaliumpermanganat, sowie Eisenchlorid und Salzsäure bewirkten sämmtlich Abspaltung von Schwefelsäure; aus den Lösungen durch Filtriren und Verdampfen oder durch Ausschütteln mit Aether ein einheitliches Zersetzungsprodukt zu erlangen, ist nicht gelungen.

Bildung von Salzen.

Sämmtliche Versuche, ein Salz der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure zu bilden, sind bisher misslungen, da die Lösungen derselben in Alkalien sofort oxydirt werden und sie auch gegen Verbindungen der schweren Metalle wenig reactionsfähig ist. Es wurde z. B. versucht: Lösen in Natronlauge, in Ammoniak, in alkoholischem Kali, in Natriumäthylatlösung, in Natriumbicarbonat, in Kalk- und Barytwasser, zum Theil bei Abschluss der Luft durch Kohlensäure. Sämmtliche Versuche führten zu keinem Resultat. Die Lösung in Natriumbisulfit ergiebt vollständige Wiederausscheidung der Säure selbst, auch wurde durch Neutralisation der heissen Lösung mit Soda kein Salz erhalten. — Aus der Barytwasserlösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Barythydrat gefällt und abfiltrirt, aus dem rothgefärbten Filtrat war jedoch kein Baryumsalz zu erhalten. Auch die Versuche, mit Kupferhydroxyd, Kupfercarbonat oder ammoniakalischer Kupferlösung ein Kupfersalz zu gewinnen, führten zu keinem Ergebniss. (Aus ammoniakalischer Kupferlösung wird Kupfer abgeschieden.)

Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure auf die α-Amido-β-naphtolsulfonsäure.

Die Versuche, mit Salpetersäure die α-Amido-β-naphtolsulfonsäure zu nitriren, führten zu wenig befriedigenden Ergebnissen. Es wurde z. B. die in Eisessig suspendirte Säure der Einwirkung starker Salpetersäure ausgesetzt, es trat auch Lösung mit gelber Farbe ein, doch zeigten die allmählich ausgeschiedenen Krystalle wenig einheitliches Aussehen und waren überdies so hygroskopisch, dass sie schon an der Luft zerflossen.

Auch die Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf die in Alkohol suspendirte Säure hatte wenig Erfolg, sie löste sich ohne Gasentwicklung mit gelbrother Farbe, eine einheitliche Verbindung schied sich jedoch nicht ab.

Ein besseres Resultat wurde durch Einwirkung von Natriumnitritlösung auf die α-Amido-β-naphtolsulfonsäure und Zersetzen der entstandenen gelben Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Hierbei schieden sich allmählich hellgelbe Nädelchen in leidlicher Ausbeute ab, welche abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet wurden. Aus dem Filtrate war durch Eindampfen, Aussalzen und Ausschütteln mit Aether nichts mehr zu erhalten.

Die gewonnene Verbindung löst sich in Ammoniak, in Natronlauge und Natriumcarbonat und ist durch Schwefelsäure wieder fällbar. Auf Platinblech verpufft sie, die zurückbleibende Kohle verbrennt ohne Rückstand. Sie zeigt die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper nicht. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht mehr reducirt, beim Neutralisiren mit Salpetersäure entsteht kein Niederschlag.

Analysen:

1. 1,1130 Grm. Substanz, 2 Stunden auf 100° erhitzt, zeigten keine Gewichtsabnahme.

2. 0,0855 Grm. Substanz gaben bei 755 Mm. 17° 7,5 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0086 Grm. oder 10,06 %.

3. 0,1222 Grm. gaben bei 743 Mm. und 15° 10,9 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0125 Grm. oder 10,22 %.

4. 0,1325 Grm. Substanz gaben, im Bajonettrohr mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2040 Grm. Kohlensäure, entsprechend 41,96 % C (Wasserstoffbestimmung misslückt).

5. 0,1524 Grm. Substanz gaben nach Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure nach Carius 0,1357 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0,0186 Grm. Schwefel oder 12,20 %.

Nach diesen Zahlen kann die Verbindung als Nitro-α-Amido-β-naphtolsulfonsäure $C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\\SO_2OH\\NO_2\end{matrix}$ betrachtet werden.

	Berechnet für letzte Formel[1]):	Gefunden: 1.	2.
C_{10}	42,25	41,96 %	—
H_8	2,81 %	—	—
S	11,27	12,20 „	—
N_2	9,87	10,06	10,22 %.

Lässt man eine Lösung der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure in Natriumnitrit längere Zeit stehen, so scheiden sich gelbe, prismatische Krystalle in geringer Menge ab. Dieselben sind als Natriumsalz obiger Nitrosäure zu betrachten; mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich diese sofort daraus ab. — Eine nähere Untersuchung konnte nicht stattfinden, da weder durch längeres Stehen noch durch Eindampfen eine grössere Menge des Salzes erhalten wurde.

Constitution der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure.

Nach der Entstehungsweise der eben beschriebenen Verbindung, sowie nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten ist dieselbe als Sulfonsäure des α-Amido-β-naphtols zu betrachten. — Geht man von ihrer Entstehung aus, so sind zunächst folgende Vorgänge anzunehmen: Die wässrige schweflige Säure, resp. Natriumbisulfit, bewirkt die Ausscheidung von Hydroxyl in (NOH) und an dessen Stelle tritt Sulfoxyl (SO_2OH), resp. (SO_2ONa):

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix} + HSO_2OH = C_{10}H_6\begin{matrix}NSO_2OH\\O\end{matrix} + H_2O.$$

Sodann erfolgt, analog der Bildung von Hydrochinon aus Chinon, durch die überschüssige schweflige Säure Reduction gemäss der Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}N.SO_2OH\\O\end{matrix} + H_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}NH.SO_2OH\\OH\end{matrix}.$$

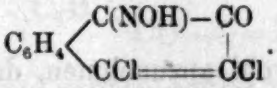
[1]) Es ist ferner die Annahme möglich, dass die Verbindung eine Naphtochinonimidnitrososulfonsäure $C_{10}H_4O(NH)NO.SO_2OH + H_2O$ ist.

Ob nun diese Sulfamidoverbindung (Oxynaphtylamidosulfonsäure) mit der oben beschriebenen identisch ist oder ob durch Wanderung des Sulfoxyls eine wahre α-Amido-β-naphtolsulfonsäure $C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}SO_2OH$ entsteht, konnte aus ihrem Verhalten nicht mit genügender Sicherheit geschlossen werden.

Um vielleicht Aufschluss über diese Frage zu gewinnen, wurde das Verhalten der Chlorderivate des α-Nitroso-β-naphtols gegen schweflige Säure untersucht.

Einwirkung schwefliger Säure auf Monochlor-β-naphtochinon-α-oxim und Trichlor-β-ketohydronaphtalin-α-oxim.

Zincke beschreibt in seiner Abhandlung: „Einwirkung von Chlor auf Chinonoxime“[1]) die durch Einwirkung von Chlor auf α-Nitroso-β-naphtol erhaltenen Verbindungen, ausser den beiden oben genannten noch ein Dichlor-β-naphtochinon-α-oxim:



Wenn die schweflige Säure auf diese Verbindungen ähnlich wirkt, wie auf Nitroso-β-naphtol, dann ist zunächst die Bildung von gechlorten Sulfonsäuren zu erwarten. Solche sind jedoch nicht beobachtet worden.

1. Einwirkung schwefliger Säure auf Monochlor-β-naphtochinon-α-oxim:

Dieser Körper löst sich in heisser Natriumbisulfitlösung von ca. 35% (es wurde diese Methode gewählt, da sie, wo einmal anwendbar, die besten Ausbeuten giebt) unter geringer Abscheidung grüner Flocken auf; durch Zersetzen mit Salzsäure erhält man eine der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure täuschend ähnliche Krystallmasse, jedoch in viel geringerer Ausbeute, auch bei Anwendung ganz concentrirter Lösungen. Dieselbe wird sorgfältig mit Wasser gewaschen, abgepresst

[1]) Ann. Chem. 257, 133 ff.

und durch Liegen über Kalk im Vacuum, sowie durch schwaches Erwärmen im Luftbad von etwa anhaftender Salzsäure befreit.

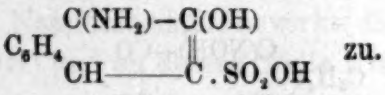
Bezüglich ihres Aussehens, ihrer Krystallisation und sonstigen Eigenschaften stimmt die Verbindung mit der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure überein, sie verbrennt z. B. auf Platinblech mit demselben violetten Rauch, ihre verdünnte Natriumbisulfitlösung fluorescirt ebenfalls blau u. s. w.

Die quantitativen Chlorbestimmungen ergaben stets nur wenige Milligramm Chlor, entsprechend 2,88 %, 3,14 % und 3,17 %, während die gechlorte Sulfonsäure 13,12 % Chlor enthalten müsste.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: bei 0,1204 Grm. Substanz bei 761 Mm. und 13° 5,7 Ccm. = 0,0068 Grm. Stickstoff oder 5,648 %.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}H_4\begin{matrix}SO_3OH\\NH_2\\OH\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$	5,64 %	5,648 %.
$C_{10}H_3Cl\begin{matrix}SO_3OH\\NH_2\\OH\end{matrix}$	5,13 %	

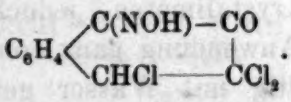
Es ist demnach wohl anzunehmen, dass die gebildete Verbindung die oben beschriebene α-Amido-β-naphtolsulfonsäure ist. Ob nun diese dadurch erzeugt ist, dass das Sulfoxyl an Stelle von Chlor getreten ist (unter gleichzeitiger Reduction), muss unentschieden bleiben; in diesem Fall käme der Sulfonsäure die Constitution:



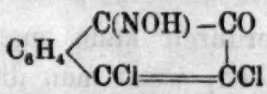
zu.

Ein Versuch, durch Einschluss des Monochlorderivates mit Natriumbisulfit im Rohr und Erhitzen auf 100° grössere Mengen der Verbindung zu erhalten, führte zu keinem anderen Resultat.

2. Einwirkung schwefliger Säure auf Trichlor-β-ketohydronaphtalin-α-oxim.

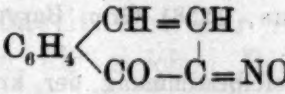


Nach Zincke geht dieser Körper durch Alkalien zunächst in Dichlor-β-naphtochinon-α-oxim



über, auf welches dann weiteres Natriumbisulfit einwirkt. Hierbei scheint eine vollständige Zerstörung der Chlorverbindung einzutreten, es scheidet sich eine grössere Menge grüner Flocken ab, aus deren Filtrat auf Zusatz von Salzsäure sich nur sehr geringe Mengen eines Körpers abschieden, welcher auch nur jene α-Amido-β-naphtolsulfonsäure sein kann (4,4 Grm. der Trichlorverbindung lieferten nur ca. 0,07 Grm. Die Substanz zeigt dieselben Eigenschaften, welche schon unter 1 hervorgehoben wurden, Chlor konnte als Chlorsilber nur in schwacher Opalescenz und nicht quantitativ bestimmbar erkannt werden. In Anbetracht der sehr geringen Ausbeute, welche trotz mancher Modification der Versuche nicht zu vergrössern war, lässt sich aus obiger Reaction ein sicherer Schluss nicht ziehen.

B. β-Nitroso-α-naphtol (β-Naphtochinonoxim)



Das β-Nitroso-α-naphtol wurde gleichzeitig mit dem unter C. behandelten α-Nitroso-α-naphtol nach Ilinsky[1]) aus α-Naphtol und Natriumnitrit dargestellt.

Die erwartete Verbindung, die β-Amido-α-naphtolsulfonsäure, entsteht zwar ebenfalls durch Einwirkung schwefliger Säure auf die alkoholische Lösung obiger Verbindung, doch empfiehlt sich die Methode mittelst Natriumbisulfit infolge der grösseren Ausbeute.

In einer ca. 35 % $NaHSO_3$ haltenden siedenden Lösung lässt sich leicht eine grössere Menge β-Nitroso-α-naphtol lösen, ohne dass unter Weiterzersetzung eine dunkelgelbe Färbung eintritt, was entschieden zu vermeiden ist. Beim Zersetzen der heissen Lösung mit Salzsäure erhält man nach dem Erkalten die β-Amido-α-naphtolsulfonsäure in grauen, stern- und garbenförmig gruppirten Nädelchen. Dieselben unterscheiden sich von der α-Amido-β-naphtolsulfonsäure vorzüglich durch ihre Löslichkeit in siedendem Wasser, woraus sie beim Erkalten

[1]) Ber. 18, 706 und 17, 2590.

wieder ausfallen. Hierdurch kann man sie auch reinigen; besser gelingt dies jedoch, wenn man die Säure in einer verdünnten, siedenden Natriumbisulfitlösung löst, die heisse Flüssigkeit mit Thierkohle schüttelt und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert. Man erhält dann nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen die Verbindung in weissen, garbenförmig gruppirten Nadeln, welche bei längerer Berührung mit der Luft schwach blassgrau werden.

Analysen:

1. 2,3871 Grm. Substanz verloren, bei 120° 6 Stunden im Luftbade erhitzt, 0,1729 Grm., entsprechend 7,15 % H_2O.

Berechnet für $1^1/_2$ Mol.: 7,0 %.

2. 0,1646 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2722 Grm. Kohlensäure, entsprechend 45,02 % Kohlenstoff (H-Bestimmung misslungen).

3. 0,1875 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3075 Grm. Kohlensäure und 0,0941 Grm. Wasser, entsprechend 44,64 % Kohlenstoff und 5,54 % Wasserstoff.

4. 0,2812 Grm. Substanz gaben, nach Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure nach Carius, 0,2581 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 12,62 % Schwefel.

Anmerkung: Schwefelbestimmung der krystallwasserfreien Substanz: 0,1460 Grm. gaben 0,1412 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0,0194 Grm. oder 13,28 % Schwefel (berechnet 13,39 %).

5. 0,1962 Grm. lieferten bei 755 Mm. und 13° 9,1 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0107 Grm. oder 5,45 %. 0,1870 Grm. lieferten bei 752 Mm. und 20° 8,9 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0100 Grm. oder 5,35 %.

Berechnet für $C_{10}H_5 \begin{matrix} SO_3OH \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}$:			Gefunden:		
	$+1^1/_2 H_2O$	H_2O-frei	1.	2.	H_2O-frei
C_{10}	45,11 %	—	45,02 %	44,64 %	—
H_{12}	4,51 „	—	—	5,54 „	—
S	12,03 „	13,39 %	12,62 „	—	13,28 %
N	5,26 „	—	5,35 „	5,45	—

Die β-Amido-α-naphtolsulfonsäure zeigt grössere Beständigkeit, wie die isomere α-Amido-β-naphtolsulfonsäure, man kann sie im Luftbad erhitzen (siehe oben Krystallwasserbestimmung); sie ist noch schwerer verbrennlich und spaltet mit Oxydationsmitteln keine Schwefelsäure ab. Auch durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° wird die Schwefelsäure schwer und unvollständig abgespalten (ca. 8 % statt

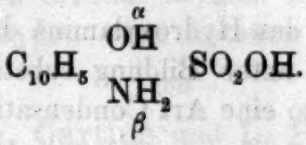
12,03% berechnet). Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol unlöslich, löslich in siedendem Wasser und in Natriumbisulfitlösung; beim Erkalten fällt sie aus beiden Lösungsmitteln wieder aus. Die verdünnte Natriumbisulfitlösung fluorescirt wieder hellblau, aber schwächer wie die der Isomeren.

Ihre Lösungen in Alkalien werden auch leicht oxydirt, die ammoniakalische Lösung ist grün und wird allmählich ganz dunkelgrün. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, jedoch wesentlich langsamer als die α-Amido-β-naphtolsulfonsäure. Ihre übrigen Eigenschaften, z. B. Bildung von Salzen u. s. w., sind ähnlich denen der isomeren Säure aus Nitroso-β-naphtol.

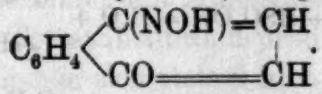
Mit Natriumnitritlösung zersetzt sie sich jedoch sofort unter gänzlicher Zerstörung, ohne dass sich eine nitrirte Verbindung abscheidet.

Von den Amido-α-naphtolsulfonsäuren, welche Witt beschrieben hat, ist die β-Amido-α-naphtolsulfonsäure durch Farbe, Löslichkeit und Krystallform verschieden.

Bezüglich der Constitution der β-Amido-α-naphtolsulfonsäure können die gleichen Betrachtungen angestellt werden, wie dies für die isomere Säure oben geschah. Die Schwierigkeit, mit der aus jener Schwefelsäure abzuspalten ist, spricht dafür, dass die Verbindung eine wahre Sulfonsäure des β-Amido-α-naphtols sei:



C. α-Nitroso-α-naphtol (α-Naphtochinonoxim).



Darstellung siehe B. (β-Nitroso-α-naphtol). Alle Versuche, aus dem α-Nitroso-α-naphtol eine isomere Amidonaphtolsulfonsäure zu erhalten, scheiterten. — Schweflige Säure, in die alkoholische Lösung geleitet, bewirkte nur Farbenveränderung, aber keine Abscheidung einer Verbindung; auch reducirte diese Lösung ammoniakalische Silberlösung nicht; mit Wasser fiel α-Nitroso-α-naphtol unverändert wieder aus.

Durch Einschliessen der mit schwefliger Säure gesättigten

alkoholischen Lösung in ein Rohr und Erhitzen auf 100° wurde ebenfalls nicht die erwartete Verbindung erhalten.

Die Methode mit Natriumbisulfit und Salzsäure ergab auch ein negatives Resultat und demnach scheint die Entstehung von Amidonaphtolsulfonsäuren aus den Nitrosonaphtolen mit schwefliger Säure an das Besetztsein der β-Stelle durch irgend ein Radical gebunden zu sein.

VIII. Einwirkung schwefliger Säure auf Aethylnitrolsäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>\!C.NOH.$$

Die Aethylnitrolsäure reagirt weder mit gasförmiger schwefliger Säure noch mit Natriumbisulfit, sondern scheidet sich stets unverändert wieder aus, auch nach Einschluss mit wässriger schwefliger Säure in ein Rohr und Erhitzen auf 100°.

Stellt man die durch die vorstehenden Untersuchungen gewonnenen Resultate kurz zusammen, so zeigt sich, dass in den Isonitrosoverbindungen der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} R_1-NOH \\ | \\ H(R_1) \end{matrix},$$

also Alkylderivaten des Hydroxylamins das Sulfoxyl an Stelle des Hydroxyls tritt unter Bildung substituirter Amidosulfonsäuren. Es findet also eine Art Condensation gemäss folgenden Gleichungen statt:

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\!\!>\!NOH + HSO_2OH = H_2O + \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N.SO_2OH,$$

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!NOH + HSO_2OH = H_2O + \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!N.SO_2OH.$$

Die nach der allgemeinen Formel $R_{II}-NOH$ zusammengesetzten Verbindungen lassen sich nach ihrem Verhalten zu schwefliger Säure in drei Klassen eintheilen:

1. Solche, welche in Natriumbisulfitlösung sehr leicht löslich sind und mit dieser wahrscheinlich so leicht lösliche Amidosulfonsäuren bilden, dass diese sich aus der Lösung nicht

ausscheiden oder leicht unter Abscheidung brauner Massen oxydirt werden, z. B. Nitrosophenol, Nitrosoresorcin u. s. w.

2. Solche, welche in Natriumbisulfitlösung beim Kochen löslich sind und aus deren mit Salzsäure zerlegten Lösungen Amidosulfonsäuren ausgeschieden werden. Mit der Entstehung derartiger Verbindungen geht eine Reduction Hand in Hand, der analog, welche sich beim Uebergang von Chinon in Hydrochinon vollzieht. Bemerkenswerth ist, dass aus den drei Nitrosonaphtolen nur die zwei α-β-substituirten von schwefliger Säure in obigem Sinn umgewandelt werden, nicht das α-Nitroso-α-naphtol.

3. Können solche Isonitrosoverbindungen $R_{II}.NOH$ unterschieden werden, welche von Natriumbisulfit überhaupt nicht angegriffen werden, z. B. Nitrosothymol, Aethylnitrolsäure.

Leipzig, im März 1891.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

12. Darstellung von secund. asymm. Hydrazinen durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf Hydrazinhydrat;

von

Th. Curtius und L. Pflug.

Hydrazinhydrat bildet mit Aldehyden und Ketonen[1]) vorzugsweise Di-, resp. Tetrasubstitutionsprodukte des Azimethylens $CH_2:N—N:CH_2$, indem sich stets 2 Mol. Aldehyd, resp. Keton mit 1 Mol. Diamid unter Wasseraustritt vereinigen.

I) $2R.CHO + N_2H_4 = RCH:N—N:CHR + 2H_2O.$

II) $2R_2:CO + N_2H_4 = R_2C:N—N:CR_2 + 2H_2O.$

Trägt man aber einen Aldehyd oder ein Keton in überschüssiges Hydrazinhydrat ein, so vollzieht sich der Process nach der Gleichung:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 103; 39, 43.

I) $R.CHO + N_2H_4 = RCH:N-NH_2 + H_2O.$

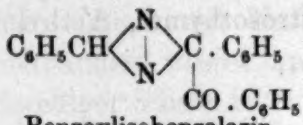
II) $R_2:CO + N_2H_4 = R_2C:N-NH_2 + H_2O.$

Es entstehen unsymm. secund. Hydrazine, welche Basen repräsentiren, und bis auf wenige Ausnahmen höchst unbeständiger Natur sind, indem sie ausserordentlich leicht im Sinne der Gleichung:

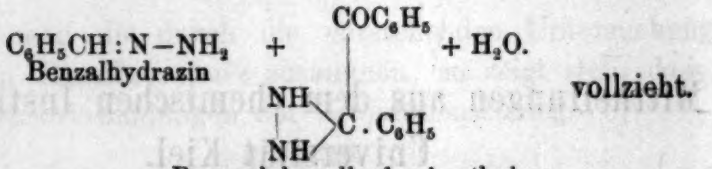
$$2RCHN-NH_2 = RCHN-NCHR + N_2H_4$$

in Hydrazin und Azimethylenderivate übergehen.

Curtius und Thun haben den ersten derartigen Körper durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylisobenzalazin[1]) erhalten, nämlich Benzalhydrazin $C_6H_5CH:N-NH_2$, durch eine Reaction, welche sich im Sinne der Gleichung:



Benzoylisobenzalazin



Benzalhydrazin — Benzoylphenylhydrazimethylen

vollzieht.

Benzoylisobenzalazin zerfällt also unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat in Benzoylphenylhydrazimethylen und Benzalhydrazin.

Curtius und Thun haben den Körper selbst nicht ganz rein erhalten, denselben aber durch Darstellung seines Condensationsproduktes mit Zimmtaldehyd charakterisirt:

$$C_6H_5CHN-NH_2 + CHOCH:CHC_6H_5 =$$
$$C_6H_5CHN-NCHCHCHC_6H_5 + H_2O.$$

Die so gewonnene Substanz ist das Benzalcinnamalazin.[1])

Ferner haben Curtius und Rauterberg[2]) das unsymm. Diphenylmethylenhydrazin $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C:N-NH_2$ untersucht, indem bei der Einwirkung von Benzophenon auf Hydrazinhydrat,

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 180. [2]) Das. S. 192.

im Gegensatz zu der Einwirkung von analogen fetten Monoketonen auf Diamid, sich nicht das Ketazin, sondern das verhältnissmässig sehr beständige, unsymm. secund. Hydrazin bildete.

Wir haben zunächst Benzalhydrazin rein gewonnen, ferner auch Methylphenylmethylenhydrazin $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C:N-NH_2$ und ebenso Dimethylmethylenhydrazin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:N-NH_2$, letzteres allerdings nicht in reinem Zustande, dargestellt, indem wir Benzaldehyd, Acetophenon oder Aceton auf überschüssiges Hydrazinhydrat bei Gegenwart einer wasserentziehenden Base, Aetzkali oder Baryumoxyd, einwirken liessen.

Benzalhydrazin (Phenylmethylenhydrazin) $C_6H_5CH:N-NH_2$.

Mischt man gleiche Moleküle Hydrazinhydrat und Benzaldehyd, indem man letzteren in ersteres einträgt, so gewinnt man ein sehr unreines Produkt, indem das Reactionswasser sehr schnell einen Theil der Substanz nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CH:N-NH_2 + H_2O = C_6H_5CH:N_2:CHC_6H_5 + N_2H_4, H_2O$$

in Benzalazin und Hydrazinhydrat zerlegt. Besser verfährt man in folgender Weise.

10 Grm. Hydrazinhydrat werden mit einigen Stücken Baryumoxyd in einem Kolben versetzt und 19 Grm. Benzaldehyd unter häufigem Umschütteln langsam zufliessen gelassen. Die Flüssigkeit erhitzt sich bis zum Sieden. Man digerirt dieselbe noch einige Stunden auf dem Wasserbade, versetzt nach dem Erkalten mit 2 Volumen trocknen Aethers, filtrirt, trocknet die ätherische Lösung noch einige Tage über Stücken reinen, festen Aetzkalis, filtrirt wieder und destillirt unter stark vermindertem Druck. Unter 14 Mm. Druck destillirt die Base bei 140° völlig unzersetzt über. Am Ende der Destillation steigt das Thermometer; es gehen nunmehr kleine Mengen Benzalazin über. Bei richtig geleiteter Operation erhält man fast die berechnete Menge an reinem Benzalhydrazin. Man kann dasselbe nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren. An feuchter Luft zersetzt es sich sehr schnell

im Sinne der oben genannten Gleichung in Hydrazinhydrat und Benzalazin.

1. 0,1908 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4912 Grm. CO_2 und 0,1250 Grm. H_2O; entsprechend 0,13396 Grm. C und 0,01388 Grm. H.

0,1764 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 769 Mm. 35 Ccm. N; entsprechend 0,041489 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1317 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 6° und 740 Mm. 25,2 Ccm. N; entsprechend 0,029884 Grm. N, bei 0° und 760 Mm.

0,2572 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6630 Grm. CO_2 und 0,1558 Grm. H_2O, entsprechend 0,18082 Grm. C und 0,017311 Grm. H.

3. 0,2116 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5440 Grm. CO_2 und 0,1166 Grm. H_2O; entsprechend 0,148363 Grm. C und 0,012955 Grm. H.

Berechnet auf $C_6H_5CH:N_2H_2$:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_7	84	70,00 C	70,21	70,30	70,11 % C
H_8	8	6,66 H	7,27	6,72	6,12 „ H
N_2	28	23,34 N	23,51	22,70	— „ N
M	120	100,00	100,99	99,73 %	—.

Benzalhydrazin ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 14 Mm. Druck bei 140° siedet. Sie erstarrt durch Abkühlen auf +12° zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse, welche gegen 16° wieder zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Der Körper besitzt intensiven Geruch nach heisser Seifenlauge und reducirt ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Benzalhydrazin und Benzaldehyd.

Aequimolekulare Mengen beider Substanzen reagiren im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CH.N{-}NH_2 + CHOC_6H_5 = C_6H_5CH:N_2:CHC_6H_5 + H_2O$$

äusserst heftig. Das von Wasser durch Abpressen befreite Produkt zeigt den Schmelzpunkt des reinen Benzalazins 93°.

Benzalhydrazin und Jod.

Beide Körper reagiren in trockner ätherischer Lösung unter Stickstoffentwicklung lebhaft aufeinander. Nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5CH:N{-}NH_2 + 2J_2 = N_2 + 4HJ + C_6H_5CH:N_2:CHC_6H_5$$

entsteht Benzalazin, Stickstoff und Jodwasserstoff. Die gebildete Jodwasserstoffsäure wirkt auf weitere Mengen Benzalhydrazin ein und bildet nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CH:N—NH_2 + HJ = N_2H_4, HJ + C_6H_5CHN_2CHC_6H_5$$

Diammoniummonojodid und Benzalazin. Ersteres scheidet sich aus der ätherischen Lösung sofort in weissen Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 125° schmelzen und durch stärkeres Erhitzen, ohne Rückstand zu hinterlassen, lebhaft verpuffen.[1]) Durch Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung gewinnt man reines Benzalazin. Schmelzp. 93°.

Benzalhydrazin und Natriumamalgam.

Wir haben vergeblich versucht, Benzalhydrazin in ätherischer Lösung durch Natriumamalgam zu Benzylhydrazin $C_6H_5CH_2.NH.NH_2$ zu reduciren. Nach längerer Einwirkung des Amalgams wurde auf Zusatz von Salzsäure zum ätherischen Filtrat nur Diammonbichlorid (197°) gefällt.[2]) Die ätherische Lösung enthielt wiederum Benzalazin.

Benzalhydrazin und Säuren.

Trotzdem Benzalhydrazin eine starke Base ist, gelingt es nicht, eine beständige Verbindung mit Säuren zu erzielen. Leitet man Salzsäuregas in die trockne ätherische Lösung, so scheidet sich alsbald Diammoniumbichlorid ab, während das Filtrat wiederum Benzalazin enthält. Auch mit Eisessig gelingt es nicht, ein Acetat des Benzalhydrazins zu erhalten.

Ganz analog wirkt auch salpetrige Säure in Gestalt der getrockneten rothen Gase oder wasserfreies Amylnitrit nur unter Bildung von Benzalazin und Gasentwicklung auf Benzalhydrazin ein.

Benzalhydrazin und Quecksilberoxyd.

Curtius und Rauterberg[3]) gelang es, Diphenylmethylenhydrazin durch Kochen mit Quecksilberoxyd in benzolischer Lösung in eine wenig beständige Tetrazoverbindung umzu-

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 539. [2]) Das. S. 534. [3]) Das. [2] 44, 200.

wandeln. Aus Benzalhydrazin sollte in analoger Weise nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CH:N-NH_2 + 2HgO = C_6H_5CH:N.N:N.N:CHC_6H_5 + Hg_2 + 2H_2O$$

Benzaltetrazon entstehen. Dieser Körper bildet sich in der That, zerfällt aber selbst bei vorsichtigstem Verdunsten des benzolischen Filtrates nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH:N.N:N.N:CHC_6H_5 = N_2 + C_6H_5CH:N-N:CHC_6H_5$$

in Stickstoff und Benzalazin.

Versetzt man Benzalhydrazin in Benzollösung mit Quecksilberoxyd, so färbt sich die kalte Flüssigkeit alsbald tief carmoisinroth. Die Färbung verblasst beim Stehen der Lösung unter zeitweiliger Entwicklung von Gasblasen nach einigen Tagen vollständig und die Lösung enthält nur noch Benzalazin. Verdampft man durch die rothe Flüssigkeit einen Luftstrom, so erhält man ein tiefroth gefärbtes Oel, aus welchem nach kurzem Stehen bereits Benzalazin auskrystallisirt. Versetzt man die benzolische Lösung der Tetrazoverbindung mit Jod, so erfolgt lebhafte Stickstoffentwicklung, ebenfalls unter Bildung von Benzalazin.

Phenylmethylmethylenhydrazin $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:N-NH_2$.

Man gewinnt dieses Hydrazin durch Einwirkung von Acetophenon auf Hydrazinhydrat im Ueberschuss bei Gegenwart von Baryumoxyd. Die Reaction vollzieht sich erst durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbade.

10 Grm. Acetophenon und 8 Grm. Hydrat wurden 3 Tage lang mit einigen Stücken Baryumoxyd auf dem Wasserbade digerirt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich gelb. Hierauf wurden noch einige Stückchen Baryumoxyd zugefügt, mit 5 Volumen absoluten Aethers verdünnt und 5 Tage trocknen gelassen. Das Filtrat wurde fractionirt. Zwischen 240° und 260° ging der Hauptantheil über. Der Rückstand erstarrte krystallinisch zu gelblichen Blättern, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 121° schmolzen, und mit dem Bisphenylmethylazimethylen von Curtius und Thun[1]) iden-

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 167.

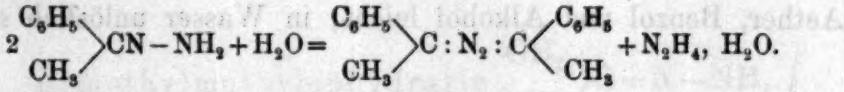
tisch waren. Durch nochmaliges Fractioniren wurden 5 Grm. Phenylmethylmethylenhydrazin vom Siedep. 254°—257° aufgefangen.

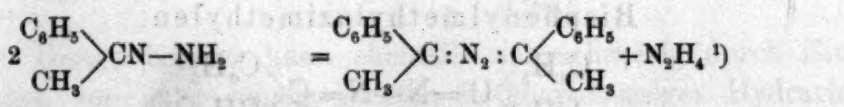
0,2024 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5284 Grm. CO_2 und 0,1420 Grm. H_2O; entsprechend 0,14413 Grm. C und 0,015777 Grm. H.

0,2304 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 761 Mm. 43,8 Ccm. N; entsprechend 0,048924 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_9H_{10}N_2$:		Gefunden:
C_9	96	71,64 C	71,21 % C
H_{10}	10	7,46 H	7,79 „ H
N_2	28	20,90 N	21,23 „ N
M	134	100,00	100,23 %.

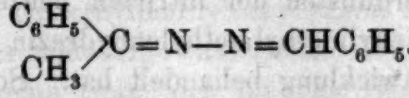
Phenylmethylmethylenhydrazin ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei 255° unzersetzt siedet und nur schwach basischen Geruch besitzt. Der Körper ist ausserordentlich empfindlich gegen feuchte Luft. Aber auch unter Luftabschluss entwickelt die Substanz allmählich Stickstoff und Ammoniak, indem sie ausserordentlich leicht in das Ketazin übergeht.





Versetzt man Phenylmethylmethylenhydrazin mit Quecksilberoxyd, so färbt sich die Substanz tiefroth. Das entstehende Tetrazon ist noch viel unbeständiger als dasjenige, welches aus Benzalhydrazin sich bildet.

Phenylmethylphenylazimethylen,



Wir haben diesen Körper durch Schütteln von Phenylmethylmethylenhydrazin mit Benzaldehyd in schwach alkalisch

[1]) Das frei werdende Molekül Diamid zerfällt bei diesen Processen, falls die Gegenwart von Wasser völlig ausgeschlossen wird, jedesmal grösstentheils in Stickstoff und Ammoniak.

gemachtem Wasser und durch unmittelbares Zusammenbringen äquimolekularer Mengen beider Körper dargestellt. In letzterem Falle vereinigen sich die Componenten unter lebhafter Erwärmung; es trübt sich die Flüssigkeit sofort unter Ausscheidung von Wasser. Die Produkte wurden aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

1. 0,1950 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5811 Grm. CO_2 und 0,1126 Grm. H_2O; entsprechend 0,15848 Grm. C und 0,01251 Grm. H.

0,2576 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 759 Mm. 28,5 Ccm. N; entsprechend 0,032079 Grm. N, bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1608 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4772 Grm. CO_2 und 0,0882 Grm. H_2O; entsprechend 0,13015 Grm. C und 0,0098 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{15}H_{14}N_2$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{15}	180	81,08 C	80,97	81,27 % C
H_{14}	14	6,30 H	6,09	6,42 „ H
N_2	28	12,62 N	12,45	— N
M	222	100,00	99,51	—

Phenylmethylphenylazimethylen krystallisirt in hellgelben, speerförmigen Prismen, welche bei 59° schmelzen, und in Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Wasser unlöslich sind

Bisphenylmethylazimethylen

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N-N=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Diesen Körper, welchen Curtius und Thun[1]) schon durch unmittelbare Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetophenon erhielten, haben wir durch Erhitzen von Methylphenylmethylenhydrazin und Acetophenon im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur leicht darstellen können. Derselbe Körper entsteht durch Verdunsten der filtrirten benzolischen Lösung, in welcher man Pheuylmethylmethylenhydrazin mit Quecksilberoxyd unter Gasentwicklung behandelt hat. Schmelzp. 121°.

0,2718 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 759 Mm. 29 Ccm. N; entsprechend 0,03297 Grm. N, bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2$:		Gefunden:
N_2	16	11,86 N	12,09 % N.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 167.

Ketone der Fettreihe lassen sich mit Hydrazinhydrat nur sehr schwierig zu secundären unsymm. Hydrazinen von analoger Constitution wie Phenylmethylmethylenhydrazin vereinigen. Die Versuche wurden genau wie im zuletzt beschriebenen Falle bei Gegenwart von Baryumoxyd angestellt.

I.

Methylpropylketon und Hydrazinhydrat.

10 Grm. Hydrat und 15 Grm. Keton in äquimolekularen Mengen bei Gegenwart von Baryumoxyd erhitzt, ergaben ein Produkt, welches hauptsächlich zwischen 160° und 170° überdestillirte. Dasselbe verhielt sich in jeder Beziehung wie das erwartete Methylpropylmethylenhydrazin $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C=N.NH_2$.

Versuche, diese Substanz durch weitere Destillation zu reinigen, führten unter Gasentwicklung und stetiger Steigerung des Siedepunktes nur zur Bildung des von Curtius und Thun bereits beschriebenen Bismethylpropylazimethylens. Siedep. 196°—201°.[1])

Dimethylmethylenhydrazin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=N-NH_2$.

Dieser Körper kann ebenfalls nur schwierig durch Eintragen von ganz reinem Aceton in überschüssiges Hydrazinhydrat gewonnen werden.

15 Grm Hydrat wurden mit einigen Stücken Baryumoxyd versetzt und 15 Grm. reines Aceton allmählich eingetragen. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark. Nach mehrtägigem Trocknen über Baryumoxyd konnten 17,5 Grm. Rohbase abgegossen werden. Das Produkt siedete zwischen 100° und 126°. Der wirkliche Siedepunkt des Dimethylmethylenhydrazins liegt bei 124°—125°.

Der Körper bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüsigkeit, welche keine Spur des für das Bisdimethylazimethylen $(CH_3)_2C:N_2:C(CH_3)_2$ charakteristischen Coniingeruches aufweist. Letzterer Körper, dessen Siedep. bei 131° liegt, ist in der Rohbase nicht vorhanden.[2]) Die Substanz zersetzt sich jedoch schon beim Aufbewahren unter Stickstoff- und Ammoniak-

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 165. [2]) Das. S. 164.

entwicklung. Lässt man auf dieselbe Bittermandelöl einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Aceton nur Benzalazin vom Schmelzp. 93°. Mit Quecksilberoxyd färbt sich die Base unter Stickstoffentwicklung vorübergehend intensiv roth.

Drei Stickstoffbestimmungen, welche mit der Substanz ausgeführt wurden, ergaben, dass der Körper beim Aufbewahren fortgesetzt Stickstoff verliert.

Gefunden wurden 35,6; 32,9; 31,9 N. Die reine Base müsste 38,9 % Stickstoff enthalten.

---

13. Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe N_2;

von

Th. Curtius und **Hans Lang.**

Unter obigem Titel hat der Eine von uns vor einiger Zeit einige Notizen veröffentlicht[1]), welche sich auf die Auffindung des Phenylbenzoylazomethylens $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:N_2$ beziehen. Wir haben diesen Körper jetzt genauer untersucht und gefunden, dass die Substanz in der That vollständig in ihren chemischen Eigenschaften den Diazofettsäureäthern, z. B. dem Azomethylencarbonester (Diazoessigäther) an die Seite zu stellen ist. Es ist uns denn des weiteren auch gelungen, einen Diazofettsäureester, den Methylazomethylencarbonester (α-Diazopropionester) $CH_3CHN_2CO_2[CH_3]$ synthetisch aus Brenztraubensäureester und Hydrazinhydrat und nachherige Oxydation des zunächst gebildeten Methylhydrazimethylencarbonesters (α-Hydrazipropionester) $CH_3CHN_2H_2CO_2[CH_3]$ mittelst Quecksilberoxyds darzustellen.

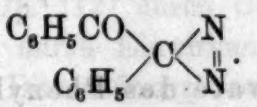
Leider stehen die Beispiele von Substanzen, in welchen die Hydrazigruppe $(NH—NH)''$ oder die Azogruppe $(N=N)''$ mit ein und demselben Kohlenstoffatom verbunden ist, noch sehr vereinzelt da, da das Diamid in Form des bisher allein zugänglichen Hydrates im Allgemeinen nicht, wie man bei der Gleichwerthigkeit der beiden Amidogruppen hätte erwarten

[1]) Ber. 22, 2161; vergl. auch 23, 3036.

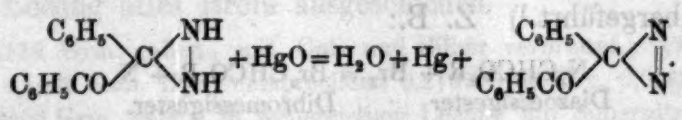
sollen, Hydrazimethylenderivate mit Ketokörpern bildet, sondern entweder sec. unsymm. Hydrazine oder Azimethylenderivate[1]), ganz abgesehen von der Fülle der ringförmig gebundenen Substanzen, welche durch Vereinigung von Hydrazin mit den verschiedenartigsten Ketosäureestern erhalten worden sind.

Sogar das von Curtius und Thun zuerst dargestellte Azoisatin[2]) ist vielleicht als Tetrazoverbindung zu deuten.

Auch aus Benzoylameisenester, welcher unmittelbaren Vergleich mit dem Brenztraubenester gestattete, ist es bisher nicht gelungen, Phenylazomethylencarbonester (Phenyldiazoessigester) $C_6H_5C:N_2CO_2C_2H_5$ herzustellen.

Benzoylphenylazomethylen:  .

Wir haben die Substanz nach der Methode von Curtius und Thun[3]) durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Benzoylphenylhydrazimethylen in benzolischer Lösung dargestellt.



Die Eigenschaften des erhaltenen Körpers entsprechen den bereits gemachten Angaben.[4]) Wir haben denselben nunmehr auch analysirt.

0,1530 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4295 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O; entsprechend 0,11714 Grm. C und 0,00711 Grm. H.

0,1285 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 744 Mm. 14,8 Ccm. N; entsprechend 0,01632 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_{14}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C_{14}	168	75,67 C	75,56 % C
H_{10}	10	4,51 H	4,64 „ H
N_2	28	12,61 N	12,70 „ N
O	16	7,21 O	6,10 „ O
M	222	100,00	100,00 %.

Bestimmung der Molekulargrösse durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in 15,569 Grm. Benzol:

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 96 u. f. [2]) Das. S. 190.
[3]) Das. S. 182. [4]) Das. S. 182.

	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1.	0,0692 Grm.	0,4445 Grm.	5,377	5,2690	0,108
2.	0,1904 „	1,2230 „	5,377	5,0775	0,299
3.	0,3872 „	2,4870 „	5,377	4,8050	0,572

	Berechnet auf $C_{14}H_{10}N_2O$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
M	222	201,6	200,2	213,0.

Phenylbenzoylazomethylen verpufft durch rasches Erhitzen über seinen Schmelzpunkt. In Alkohol ist es leicht löslich, von Aether und Benzol wird etwas weniger aufgenommen; in Wasser ist der Körper ganz unlöslich.

Derivate des Phenylbenzoylazomethylens. — Phenylbenzoylazomethylen und Halogene.

Azomethylencarbonester (Diazoessigäther) wird durch Halogene bekanntlich in Dihalogenessigäther und Stickstoff quantitativ übergeführt.[1]) Z. B.:

$$\underset{\text{Diazoessigester}}{N_2CHCO_2R} + Br_2 = \underset{\text{Dibromessigester.}}{Br_2CHCO_2R} + N_2$$

Ganz analog verhält sich Benzoylphenylazomethylen gegen Halogene. Die beiden Stickstoffatome werden z. B. durch Brom ersetzt und es entsteht unter Stickstoffentwicklung Benzoylphenyldibrommethan (Dibromdesoxybenzoin).

$$\begin{matrix} N_2C.C_6H_5 \\ | \\ COC_6H_5 \end{matrix} + Br_2 = Br_2 \begin{matrix} C.C_6H_5 \\ | \\ COC_6H_5 \end{matrix} + N_2.$$

Benzoylphenyldijodmethan. Eine alkoholische Lösung der Azoverbindung wird durch Jod unter lebhafter Gasentwicklung verändert. Der Farbenumschlag von Gelb in Roth tritt ebenso scharf ein, wie bei dem Zusatz von Jod zu Diazoessigäther. 5 Grm. Azoverbindung verbrauchten etwas mehr, als ebensoviel Jod (entspr. 1 Mol. Jod), um vollständig zersetzt zu werden. Dijodesoxybenzoin scheidet sich als farbloses Krystallpulver aus, welches an der Luft aber sehr rasch unter

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 433 ff.

Abscheidung von Jod zersetzt wird. Die Substanz geht dabei in Benzil über:

$$\begin{matrix} C_6H_5CJ_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + 2HJ.$$

Wir haben den Körper infolgedessen nicht analysiren können.

Benzoylphenyldibrommethan, (Dibromdesoxybenzoin) $\begin{matrix} C_6H_5CBr_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix}$ entsteht in nahezu berechneter Menge, wenn man Brom in eine Auflösung der Azoverbindung in Chloroform allmählich einträgt. Der Körper wurde in grossen, farblosen, würfelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 112° durch Umkrystallisiren aus Aether gewonnen. Das durch Einwirkung von Brom auf Desoxybenzoin dargestellte Dibromderivat schmilzt bei 110°—112°.[1]) Dieser Körper zerfällt erst durch Erwärmen mit Wasser in Bromwasserstoff und Benzil. Er lässt sich unverändert aufbewahren. Durch Silbernitrat wird schon in kalter Lösung alles Brom ausgeschieden.

0,4539 Grm. gaben, mit CuO und Silber verbrannt, 0,7948 Grm. CO_2 u. 0,1462 Grm. H_2O; entsprechend 0,2167 Grm. C u. 0,0162 Grm. H.

0,0990 Grm. gaben, in weingeistiger Lösung mit Silbernitrat gefällt, 0,1047 Grm. AgBr; entsprechend 0,04447 Grm. Br.

	Berechnet auf $C_{14}H_{10}OBr_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	47,48 C	47,75 % C
H_{10}	10	2,82 H	3,57 „ H
Br_2	159,6	45,19 Br	45,00 „ Br
O	16	4,51 O	3,68 „ O
M	353,6	100,00	100,00 %.

Benzoylphenylazomethylen und Halogenwasserstoffsäuren.

Diazoessigäther geht durch Einwirkung von Halogenwasserstoff glatt in Monohalogenessigäther und Stickstoff über[2]), z. B.:

$$N_2CHCO_2R + HCl = C_2ClCO_2R + N_2.$$
Diazoessigester — Monochloressigester.

Die Einwirkung von Salzsäuregas auf eine ätherische Lö-

[1]) Ann. Chem. 155, 68.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 429.

sung von Phenylbenzoylazomethylen verläuft ganz analog. Es entsteht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:N_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} C_6H_5CHCl \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + N_2$$

Monochlordesoxybenzoin und Stickstoff. —

Monochlordesoxybenzoin krystallisirt in langen, farblosen, sehr beständigen Nadeln, welche bei 65° schmelzen.[1]) Durch Schütteln mit Silbernitratlösung verliert die Verbindung nur wenig Chlor.

0,2229 Grm. gaben, mit CuO und Silber verbrannt, 0,5984 Grm. CO_2 und 0,0965 Grm. H_2O; entsprechend 0,1632 Grm. C und 0,01072 Grm. H.

0,2039 Grm. gaben nach Carius 0,1248 Grm. AgCl; entsprechend 0,00308 Grm. Cl.

	Berechnet auf $C_{14}H_{11}ClO$:		Gefunden:
C_{14}	168	72,81 C	73,17 % C
H_{11}	11	4,77 H	4,80 „ H
Cl	35,5	15,42 Cl	15,15 „ Cl
O	16	7,00 O	6,88 „ O
M	230,5	100,00	100,00 % .

Reduction von Phenylbenzoylazomethylen.

Diazoessigäther geht bekanntlich durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig schliesslich in Glycocoll und Ammoniak über[2]):

$$\underset{\text{Diazoessigäther}}{N_2CHCO_2R} + 3H_2 = \underset{\text{Glycocoll}}{NH_2CH_2CO_2R} + NH_3;$$

dementsprechend sollte durch Reduction von Phenylbenzoylmethylen Amidodesoxybenzoin $\begin{matrix} C_6H_5CHNH_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix}$ und Ammoniak entstehen.

Wir haben indessen nur Phenylbenzylketon und Ammoniak erhalten, indem bei der Reduction offenbar noch ein viertes Wasserstoffmolekül aufgenommen wurde.

$$\begin{matrix} C_6H_5CN_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + 2NH_3.$$

---

[1]) Das bisher bekannte, aus Dichlordesoxybenzoin erhaltene Chlordesoxybenzoin wird als dickes, gelbes, unter 0° krystallisirendes Oel beschrieben. Ber. 17, 1163.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 440.

Die Azoverbindung wurde in Aether und Eisessig gelöst, und so lange kleine Mengen von Zinkstaub unter Umschütteln zugesetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Das Filtrat hinterliess nach dem Verjagen des Aethers ein Oel, welches durch Zusatz von Wasser krystallinisch erstarrte. Die Krystalle schmolzen bei 55° und destillirten über 310° unzersetzt. Die Substanz war mit Phenylbenzylketon (Desoxybenzoin) in jeder Beziehung identisch.

0,1614 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5050 Grm. CO_2 und 0,0986 Grm. H_2O; entsprechend 0,1377 Grm. C und 0,0109 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}O$:		Gefunden:
C_{14}	168	85,71 C	85,34 % C
H_{12}	12	6,12 H	6,80 „ H
O	16	8,17 O	7,86 „ O
M	196	100,00	100,00 %.

Phenylbenzoylazomethylen und Wasser.

Es ist uns nicht gelungen, diese Azoverbindung nach Analogie der Zersetzung von Diazoessigäther durch Wasser in Stickstoff und Glycolsäureester[1]) im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CN_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5CH(OH) \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + N_2$$

in Benzoin und Stickstoff überzuführen. Die Azoverbindung schmilzt in heissem Wasser und ballt sich beim Kochen zu einem gasentwickelnden Klumpen zusammen, welcher nach längerem Kochen nur zum Theil in heissem Alkohol löslich war. Man erhält neben anderen Substanzen vorwiegend eine fast farblose Verbindung, welche bei 151° schmilzt. Die Substanz enthielt auf Grund dreier Analysen 77,6 % C und 5,7 % H; 76,3 % C und 6,4 % H; 78,07 % C und 5,6 % H. Erwärmt man die Azoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so verpufft sie nach dem Schmelzen lebhaft, ebenso durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge.

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 423.

Phenylbenzoylazomethylen und Alkohol.

Es sollte, wie aus Diazoessigester und Alkohol Aethylglycolsäureester[1]), hier ein äthylirtes Benzoïn $\begin{matrix} C_6H_5CH(OC_2H_5) \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix}$ entstehen.

Beide Körper wirken beim Kochen lebhaft unter regelmässiger Gasentwicklung aufeinander ein. Es schied sich ein schwer löslicher Körper in grünlichen Nadeln aus, welche bei 192° nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schmolzen und 80,4% C, resp. 81,8% C enthielten. Ausserdem waren in der alkoholischen Lösung noch andere Produkte enthalten, welche wir nicht rein darstellen konnten.

Freiwillige Zersetzung von Phenylbenzoylazomethylen.

Die prächtigen, durchsichtigen, rothen Krystalle der Verbindung werden schon nach wenigen Tagen trübe, verblassen allmählich vollständig und gehen, ohne ihre Gestallt zu verändern, in eine weisse, undurchsichtige Substanz über, welche noch ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie der ursprüngliche Körper, aber stickstofffrei ist.

0,2270 Grm. etwa 14 Tage im Exsiccator aufbewahrte Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 719 Mm. und 11° nur 2,3 Ccm. N; entsprechend 0,002591 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_{14}H_{10}N_2O$: (Die urspr. Azoverbindung)			Berechnet auf $C_{28}H_{20}N_2O_2$: (Das entsprechende Ketazin)		Gefunden:
N_2	28	12,6 N		6,7 N	1,1% N.

Wie man sieht, kann dieser geringe Stickstoffgehalt nur durch eine Verunreinigung bedingt sein.

Wir haben diese Substanz weiter noch nicht untersucht. Vermuthlich entsteht dieselbe im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} 2\,C_6H_5C{=}N_2 \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5C{=}CC_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5CO\ COC_6H_5 \end{matrix} + 2N_2$$

und stellt ein ungesättigtes Diketon dar.

Aus den beschriebenen Beobachtungen geht deutlich hervor, dass Phenylbenzoylazomethylen eine Azoverbindung im

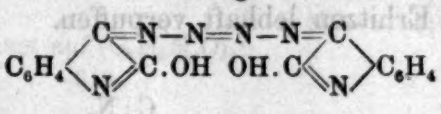
[1]) Dies. Journ. [2] 38, 424.

Sinne des Diazoessigäthers ist. Dieselbe enthält die Azogruppe mit einem fetten Kohlenstoffatom verbunden. Ebenso scharf ist dieser Körper daher auch von dem Diphenyltetrazomethylen unterschieden, welches Curtius und Rauterberg[1]) beschrieben haben. Bei Letzterem entsteht bei den verschiedenartigsten Eingriffen, namentlich bei der freiwilligen Zersetzung in berechneter Menge, stets eine stickstoffhaltige Verbindung, ein Ketazin, das Bisdiphenylazimethylen.[2]) Benzoylphenylazomethylen lässt dagegen bei allen Reactionen seinen gesammten Gehalt an Stickstoff fahren, welcher, sobald Gelegenheit dazu geboten ist, in entsprechender Weise durch andere Atome oder Radicale substituirt wird.

Ueber Azoisatin:

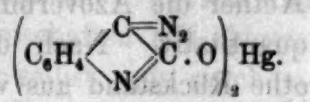
Curtius und Thun[3]) erhielten durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Hydraziisatin eine Azoverbindung in derselben Weise, nach welcher sie aus Benzoylphenylhydrazimethylen den eben beschriebenen Azokörper zuerst darstellten.

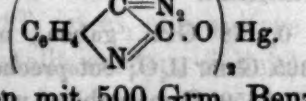
Wir haben diese Substanz etwas genauer untersucht und gefunden, dass sie in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Phenylbenzoylazomethylens abweicht, dass der Körper vielleicht als eine Tetrazoverbindung von der Formel:



aufzufassen ist.

Folgende Thatsachen haben wir experimentell feststellen können. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Hydraziisatin in benzolischer Lösung entsteht zunächst das Quecksilbersalz der Azoverbindung von der Zusammensetzung:



Azoisatinquecksilber: 

10 Grm. Hydraziisatin wurden mit 500 Grm. Benzol und 20 Grm. Quecksilberoxyd mehrere Tage am Rückflusskühler

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 200 u. ff. [2]) Das. S. 198. [3]) Das. S. 190.

gekocht. Die kirschrothe Lösung wurde heiss filtrirt, und der Rückstand mit Benzol, endlich mit heissem Alkohol so lange ausgezogen, bis die Filtrate nicht mehr gefärbt erschienen. Nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel hinterblieb ein rothes, mikrokrystallines Pulver, welches in heissem Alkohol nur schwer löslich war. Eine Analyse der umkrystallisirten Substanz bestätigte obige Zusammensetzung.

0,2608 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3548 Grm. CO_2 und 0,0304 Grm. H_2O; entsprechend 0,0967 Grm. C und 0,0033 Grm. H.

0,2758 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, bei 10° und 746 Mm. 38,5 Ccm. N; entsprechend 0,04525 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,9375 Grm. gaben, in Wasser suspendirt und mit SH_2 und Aether behandelt, 0,4175 Grm. HgS; entsprechend 0,3598 Grm. Hg.

	Berechnet auf $C_8H_4N_3O\frac{Hg}{2}$:		Gefunden:
C_8	96	37,20 C	37,10 % C
H_4	4	1,55 H	1,29 „ H
N_3	42	16,28 N	16,41 „ N
$\frac{Hg}{2}$	100	38,76 Hg	38,48 „ Hg
O	16	6,21 O	6,72 „ O
M	258	100,00	100,00 %.

Azoisatinquecksilber krystallisirt in mikroskopischen, dunkelbraunrothen Nädelchen, welche an der Luft vollkommen haltbar sind und durch Erhitzen lebhaft verpuffen.

Azoisatin, $C_6H_4\langle{}^{C:N_2}_{N}\rangle C.OH.$?

Zur Darstellung des Azoisatins wird das Quecksilbersalz in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und mit Aether die Azoverbindung extrahirt. Die Reaction verläuft quantitativ. Nach dem Verdunsten des Aethers wird der rothe Rückstand aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt.

1. 0,1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1846 Grm. CO_2 und 0,0365 Grm. H_2O; entsprechend 0,0503 Grm. C und 0,00405 Grm. H.

0,1659 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 726 Mm. 37,0 Ccm. N; entsprechend 0,04286 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,2019 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4481 Grm. CO_2 und 0,0662 Grm. H_2O; entsprechend 0,1222 Grm. C und 0,007355 Grm. H.

0,1490 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 763 Mm. 32,0 Ccm. N; entsprechend 0,03836 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_8H_5N_3O$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_8	96	60,38 C	60,49	60,52 % C
H_5	5	3,14 H	3,54	3,64 „ H
N_3	42	26,03 N	25,83	25,74 „ N
O	16	10,45 O	10,14	10,10 „ O
M	159	100,00	100,00	100,00 %.

Moleculargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol ausgeführt:

1. Angewandt: 18,53 Grm. Benzol.

Gehalt in Grammen	Gehalt in Procenten	Erstarrungsp. des Benzols	Erstarrungsp. der Lösung	Erniedrigung
0,0545	0,2940	2,735	2,640	0,095
0,0985	0,5315	2,735	2,590	0,145
0,1451	0,7830	2,735	2,540	0,195
2. Angewandt: 21,34 Grm. Benzol.				
0,2178	1,0206	2,660	2,495	0,165
0,2965	1,3903	2,660	2,440	0,220
0,2965	1,3903	2,660	2,450	0,210

Berechnet für $C_8H_5N_3O$:		Gefunden:		
M	159	1) 151,4.	2) 179,6.	3) 196,8.
		4) 303.	5) 309,7.	6) 324,5.

Berechnet auf $(C_8H_5N_3O)_2$:

M 318.

Nach diesen Molekulargewichtsbestimmungen scheint der Verbindung in der That die doppelte Molekulargrösse zuzukommen. Ob dieselbe wirklich als Tetrazoverbindung aufzufassen ist, erscheint aber wieder zweifelhaft, wenn man das Diphenyltetrazomethylen von Curtius und Rauterberg[1]) in Bezug auf seine Eigenschaften mit obigem Körper vergleicht. Da das Hydraziisatin selbst, aus welchem die Azoverbindung durch Oxydation hervorgeht, im Uebrigen ganz die Eigenschaften eines Hydrazimethylenderivates zeigt[2]), ist es, ehe weitere Untersuchungen über das Azoisatin angestellt werden, vielleicht richtiger anzunehmen, dass auch sein Oxydationsprodukt als Derivat des Azomethylens, nicht als Tetrazon, zu betrachten ist.

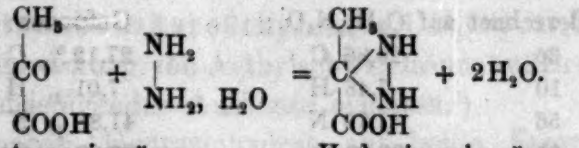
[1]) Dies. Journ. [2] 44, 200. [2]) Das. S. 188.

Azoisatin — der Name mag also einstweilen beibehalten werden — krystallisirt aus Benzol oder Eisessig in dunkelrothen, winzigen Prismen. Durch schnelles Verdunsten einer alkoholischen Lösung gewinnt man es als rothbraunes Pulver. Azoisatin ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Aether, noch schwerer in kaltem absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 161° unter lebhafter Gasentwicklung. Durch schnelles Erhitzen verpufft es aber heftig unter Entwicklung eines braunen Rauches. Azoisatin wird durch Mineralsäuren schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt. Durch Kochen mit Wasser, worin der Körper vollständig unlöslich ist, wird es nicht verändert. Auch von Jodtinctur scheint es nur schwierig angegriffen zu werden. Wir haben die bei dieser Reaction auftretenden Zersetzungsprodukte noch nicht näher untersucht.

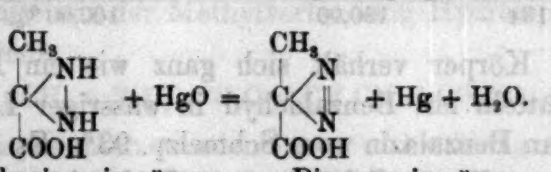
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Ketonsäureester.

Wir haben die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Brenztraubensäure- und Benzoylameisensäureester untersucht. Im ersteren Falle erhielten wir Methylhydrazimethylencarbonester, (Hydrazipropionester) $CH_3C\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}—CO_2R$, welcher durch Einwirkung von Quecksilberoxyd, analog den von Curtius und Thun[1]) untersuchten Hydraziverbindungen, in die zugehörige Azoverbindung, den Methylazomethylencarbonester (α-Diazopropionester) übergeht. Dieselbe Azoverbindung haben wir durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Amidopropionester dargestellt. Durch letztere Thatsache ist endgültig der Beweis erbracht, dass die früher von dem einen von uns angegebene Constitution der Diazofettsäuren die richtige ist[2]), dass dieselben demgemäss als Derivate des Azomethylens zu betrachten sind.[3]) Diese Reactionen vollziehen sich im Sinne der folgenden Gleichungen:

[1]) A. a. O.
[2]) Ber. 23, 3036; dies. Journ. [2] 39, 107.
[3]) Dies. Journ. [2] 44, 96 u. ff.

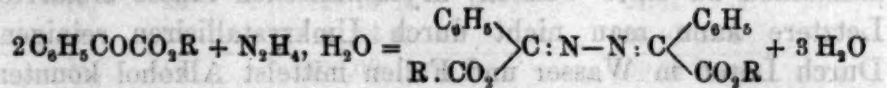
1. 

α-Ketopropionsäure — Hydrazipropionsäure.

2. 

Hydrazipropionsäure — α-Diazopropionsäure.

Auf Benzoylameisenester wirkt Hydrazinhydrat ebenfalls unter Bildung eines Hydrazimethylenderivates, des Phenylhydrazimethylencarbonesters $C_6H_5CN_2H_2CO_2R$ ein. In Folge gleichzeitiger Verseifung des Esters konnten wir aber nur das Diammoniumsalz der Phenylhydrazimethylencarbonsäure erhalten. Viel leichter entsteht indessen in diesem Falle, indem zwei Moleküle Ketosäureester mit einem Molekül Base in Reaction treten, im Sinne der Gleichung:



ein Derivat des Azimethylens $CH_2:N—N:CH_2$, ein Ketazin[1]), der Bisphenylazimethylendicarbonester.

Brenztraubensäure und Hydrazinhydrat.

Neutralisirt man Brenztraubensäure mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung, setzt noch ein Molekül Hydrat zu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich bei langsamem Eindunsten ein farbloses, in Wasser mässig lösliches Krystallpulver vom Schmelzp. 115°—117° ab. Die Substanz verändert durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ihren Schmelzpunkt nicht. Dieser Körper ist das Diammoniumsalz der Methylhydrazimethylencarbonsäure von der Zusammensetzung $CH_3CN_2H_2COOH.N_2H_4$.

0,0965 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1012 Grm. CO_2 und 0,0609 Grm. H_2O; entsprechend 0,02760 Grm. C und 0,00676 Grm. H.

0,1263 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 751 Mm. und 5° 44 Ccm. N; entsprechend 0,05241 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

[1]) Diés. Journ. [2] 44, 98 u. 162.

	Berechnet auf $C_3H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:
C_3	36	26,86 C	27,12 % C
H_{10}	10	7,46 H	7,01 „ H
N_4	56	41,79 N	41,88 „ N
O_2	32	23,89 O	23,99 „ O
M	134	100,00	100,00 %.

Dieser Körper verhält sich ganz wie ein Hydrazinsalz. Durch Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung liefert er momentan Benzalazin vom Schmelzp. 93°. Es ist uns nicht gelungen, aus diesem Salz die freie Hydrazipropionsäure darzustellen; ebensowenig konnten wir letztere durch Umsatz von brenztraubensaurem Baryt mit Hydrazinsulfat erhalten.

Zerreibt man brenztraubensauren Baryt mit Hydrazinsulfat und Wasser in äquimolekularen Mengen, so erwärmt sich die Masse lebhaft. Im Filtrat liess sich weder Schwefelsäure, noch Baryum durch die üblichen Reactionen nachweisen. Dasselbe wurde zur Syrupconsistenz eingedampft und dann mit absolutem Alkohol versetzt, worauf sich ein Oel abschied, welches allmählich zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte. Letztere kann man nicht durch Umkrystallisiren reinigen. Durch Lösen in Wasser und Fällen mittelst Alkohol konnten kleine Mengen an anorganischer Substanz (Baryumsulfat) nicht vollständig entfernt werden. Der Körper ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 121°. Die Analyse ergab Zahlen, welche als einfachste Zusammensetzung annähernd die Formel $C_5H_{10}N_2O_3$ ergaben. (Gefunden 40,3 % C; 6,6 % H; 18,6 % N.)

Brenztraubensäureester und Hydrazinhydrat.

Brenztraubensäuremethylester $CH_3COCO_2CH_3$ [1]) wurde aus brenztraubensaurem Silber mittelst Jodmethyl dargestellt. Das Silbersalz wurde aus mit Natronlauge in der Kälte neutralisirter Brenztraubensäure durch Zusatz von Silbernitrat als grauweisse, gelatinöse Masse gefällt, ausgepresst und im Vacuum getrocknet. Bei der Einwirkung von Jodmethyl wurde viel Brenztraubensäure regenerirt. Durch vorsichtiges Schütteln mit verdünnter Sodalösung und Ausziehen mit Aether wurde nach dem Abdunsten eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche zum grössten Theil zwischen 134°—137° überdestillirte.

[1]) Ber. 5, 1051.

Brenztraubensäureäthylester, $CH_3COCO_2C_2H_5$, haben wir durch Einwirkung von Aethylschwefelsäure auf Brenztraubensäure in befriedigender Ausbeute erhalten.[1])

Wir haben Hydrazinhydrat auf beide Ester einwirken lassen, aber nur aus der Methylverbindung Hydrazipropionester erhalten können.

$$CH_3COCO_2CH_3 + N_2H_4, H_2O = CH_3CN_2H_2CO_2CH_3 + 2H_2O.$$

Die Componenten wurden unter Abkühlung bei Gegenwart von wenig Methylalkohol gemischt. Im Vacuum erstarrte das Produkt vollständig. Dasselbe wurde aus Aether umkrystallisirt.

0,1521 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2342 Grm. CO_2 und 0,1000 Grm. H_2O; entsprechend 0,0638 Grm. C und 0,0111 Grm. H.

0,1634 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 8,5° und 759 Mm. 33 Ccm. N; entsprechend 0,03972 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_4H_8N_2O_2$:			Gefunden:
C_4	48	41,39	C	41,99 % C
H_8	8	6,89	H	7,30 „ H
N_2	28	24,10	N	24,31 „ N
O	32	27,62	O	26,40 „ O
M	116	100,00		100,00 %.

Hydrazipropionmethylester krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 82° unzersetzt schmelzen. In Alkohol und Aether ist er leicht, in Wasser etwas weniger leicht löslich.

Brenztraubensäureäthylester und Hydrazinhydrat wirkten aufeinander unter Bildung von zwei verschiedenen Körpern ein. Es entsteht wahrscheinlich zunächst der der beschriebenen Methylverbindung entsprechende Hydrazipropionäthylester

$$CH_3CN_2H_2CO_2C_2H_5,$$

dann aber durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Diamid auf die Oxäthylgruppe der Verbindung Hydrazipropionylhydrazin $CH_3CN_2H_2CONHNH_2$.[2])

1. $CH_3COCO_2C_2H_5 + N_2H_4, H_2O = CH_3CN_2H_2CO_2C_2H_5 + 2H_2O.$

2. $CH_3CN_2H_2CO_2C_2H_5 + N_2H_4, H_2O = CH_3CN_2H_2CONHNH_2 + H_2O + C_2H_5OH.$

[1]) Ber. 14, 317.

[2]) In Bezug auf die Einwirkung von Säureestern auf Hydrazinhydrat vergleiche die nachfolgende Abhandlung von Curtius und Struve über „Benzoylhydrazin".

Hydrazipropionäthylester, $CH_3CN_2H_2CO_2C_2H_5$, bleibt in Lösung, wenn man das Produkt der Einwirkung von äquimolekularen Mengen Brenztraubensäureäthylester und Hydrazinhydrat aus Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich aus dem Filtrat durch langsames Verdunsten krystallinisch aus und bildet farblose Nadeln, welche annähernd die erwartete Zusammensetzung besassen.

0,1879 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3052 Grm. CO_2 und 0,1324 Grm. H_2O; entsprechend 0,0832 Grm. C und 0,0146 Grm. H.

0,2567 Grm. gaben bei 8° und 739 Mm. 48 Ccm. N; entsprechend 0,05636 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_5H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
C_5	60	46,15 C	44,3 % C
H_{10}	10	7,69 H	7,8 „ H
N_2	28	21,54 N	21,9 „ N
O_2	32	24,62 O	26,0 „ O
M	130	100,00	100,0 %.

Wahrscheinlich darf man als Hydrazipropionylhydrazin, $CH_3CN_2H_2CONHNH_2$, diejenige Substanz ansprechen, welche in Alkohol schwerer löslich ist, als der letztgenannte Aethylester. Dieselbe scheidet sich beim Umkrystallisiren zuerst in farblosen Blättchen aus.

0,1750 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1935 Grm. CO_2 und 0,1188 Grm, H_2O; entsprechend 0,0527 Grm. C und 0,0132 Grm. H.

0,3116 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 764 Mm. und 130 Ccm. N; entsprechend 0,1496 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $C_3H_8N_4O$:		Gefunden:
C_3	36	31,0 C	30,2 % C
H_8	8	6,9 H	7,5 „ H
N_4	56	48,3 N	48,1 „ N
O	16	13,8 O	14,2 „ O
M	116	100,0	100,0 %.

Hydrazipropionylhydrazin condensirt sich beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung sofort unter Bildung eines weissen krystallinischen Körpers, welcher noch nicht näher untersucht wurde. Die Ester der Hydrazipropionsäure dagegen geben, in derselben Weise behandelt, keine Condensationsprodukte, ein Beweis, dass in ihnen die Gruppe $(NHNH)''$, nicht $(NNH_2)''$ enthalten ist. Dagegen oxydiren dieselben sich sehr leicht zu Azoverbindungen.

Methylazomethylencarbonmethylester.
(α-Diazopropionmethylester) $CH_3CN_2CO_2CH_3$.

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Lösung der Hydraziverbindung in Benzol.

$$CH_3CN_2H_2CO_2CH_3 + HgO = CH_3CN_2CO_2CH_3 + Hg + H_2O.$$

Nach dem Abfiltriren des Quecksilberoxyds erhält man eine rein gelb gefärbte Flüssigkeit, welche die Azoverbindung enthält. Letztere ist im Gegensatz zum Diazoessigester nicht unzersetzt destillirbar und kann daher aus der benzolischen Lösung nicht durch Fractioniren gewonnen werden.

Da Diazobernsteinsäureester, (Methylazomethylendicarbonester) sich ebenfalls beim Destilliren zersetzt[1]), ist es wahrscheinlich, dass alle Diazofettsäureester, welche ausser der Azogruppe an dem betreffenden Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr enthalten, wie Letzteres beim Diazoessigester der Fall ist, wenig beständiger Natur sind. α-Diazopropionester $CH_3CN_2CO_2R$ ist unbeständig, β-Diazopropionester $CHN_2CH_2CO_2R$, eine Substanz, welche man aus β-Alanin zweifellos leicht gewinnen kann, wird voraussichtlich, wie Diazoessigester, unzersetzt destilliren.

Wir haben aus der benzolischen Lösung der aus der Hydraziverbindung dargestellten Azoverbindung durch Einwirkung von Jod und Ammoniak[2]) α-Dijodpropionamid $CH_3CJ_2CONH_2$ dargestellt.

$$CH_3CN_2CO_2CH_3 + J_2 = N_2 + CH_3J_2CO_2CH_3.$$

Der Farbenumschlag trat auf Zusatz von Jod nach der Beendigung der Reaction scharf ein. Die abgedunstete Lösung erstarrte auf Zusatz von 2 Vol. conc. wässrigen Ammoniaks zu einer festen, krystallinischen Masse, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 127° ergab. Der Körper verhielt sich ganz wie Dijodacetamid CHJ_2CONH_2[3]) und Dijodsuccinaminsäureester[4]) $\begin{matrix} CJ_2CONH_2 \\ CH_2CO_2R \end{matrix}$.

Leider reichte die Menge der Substanz zu einer Analyse nicht aus.

---

[1]) Vgl. weiter unten die Beobachtungen über Diazobernsteinsäureester.
[2]) Dies. Journ. [2] 38, 433. [3]) Das. S. 433. [4]) Das. S. 485.

Wir haben auch versucht, α-Diazopropionamid durch Einwirkung von conc. Ammoniak auf Methylazomethylencarbonester herzustellen. Das Produkt krystallisirte leider nicht, wie dies bei Diazoacetamid so leicht der Fall ist. Es entstand eine zähflüssige, gelb gefärbte Masse, welche sich allmählich unter Gasentwicklung zersetzte. Sehr bemerkenswerth ist, dass das Produkt nach längerem Stehen beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazinsulfat ausschied. Da dieselbe Erscheinung bei dem aus Alanin mittelst salpetriger Säure dargestellten Azopropionester nach dem Behandeln desselben mit Ammoniak eintrat, so ist kein Zweifel, dass die Azogruppe ausserordentlich leicht wieder reducirt werden kann, vermuthlich dadurch, dass ein Theil der Substanz zerstört und hierdurch der zur Reduction nöthige Wasserstoff geliefert wird. Wäre α-Diazopropionsäureester leichter herzustellen, so würde man in dieser Verbindung ein bequemes Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Hydrazins besitzen.

Methylazomethylencarbonester aus α-Alanin.

Curtius und Koch[1]) haben bereits versucht, α-Diazopropionsäureester herzustellen. Es gelang ihnen nicht, die bei der Diazotirung von Alaninesterchlorhydrat zunächst unzweifelhaft entstehende Azoverbindung zu isoliren. Wir haben noch einmal eine grössere Menge Alaninesterchlorhydrat, und zwar die schön krystallisirende Methylverbindung, welche bisher noch nicht dargestellt worden war, dazotirt.

Die Esterificirung des α-Alanins wird mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Das Methylesterchlorhydrat krystallisirt zum Theil sofort aus, zum Theil wird es durch Eindampfen des Filtrates von der ersten Krystallisation gewonnen. Man wäscht die Substanz mit Methylalkohol und Aether und bewahrt sie, da sie hygroskopisch ist, in gut schliessenden Gefässen auf.

α-Amidopropionmethylesterchlorhydrat,

$$CH_3CHNH_2CO_2CH_3, HCl$$

krystallisirt in farblosen, dünnen Prismen, welche bei 157° schmelzen. Die Substanz zerfliesst mit Wasser, ist in heissem

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 487.

Alkohol (etwas weniger in Methylalkohol) leicht löslich, unlöslich in Aether und Benzol.

0,2355 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2532 Grm. AgCl; entsprechend 0,0603 Grm. Cl.

	Berechnet auf $C_4H_6NO_2$:		Gefunden:
Cl	35,5	25,54 Cl	25,6 % Cl.

Es gelang uns, durch fractionirte Destillation unter stark vermindertem Druck eine kleine Menge α-Diazopropionmethylester rein zu erhalten. Dieselbe zersetzte sich allerdings nach wenig Tagen im Exsiccator unter Gasentwicklung vollständig.

Aus 50 Grm. Alanin haben wir nur etwa 4 Grm. dieser Verbindung von constantem Siedepunkt gewonnen.

Wir verfuhren bei der Diazotirung in der Weise, dass wir möglichst jede Temperaturerhöhung über 0° vermieden und die ätherischen Auszüge wiederholt mit ziemlich concentrirter Sodalösung durchschüttelten, da es sich zeigte, dass die scheinbar schon neutral gewordene Flüssigkeit nach einigem Stehen, oder beim Eindunsten alsbald wieder kleine Mengen von salpetriger Säure entwickelte. Die schliesslich mit Chlorcalciumstücken durchgearbeitete ätherische Lösung wurde noch an demselben Tage unter 13 Mm. Druck fractionirt, wobei die Azoverbindung zwischen 53° und 55° überging. Das Thermometer stieg nun schnell bis 119°, worauf eine sehr beträchtliche Menge einer wasserklaren Flüssigkeit überdestillirte, welche sehr wahrscheinlich mit der von Curtius und Koch angegebenen stickstoffhaltigen Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O_5$ identisch ist, trotzdem es uns nicht gelang, dieselbe krystallisirt (Schmelzpunkt 95°) zu erhalten.[1]) Die schwer auszuführende Analyse der Verbindung ergab keine scharfen Zahlen, beweist aber zur Genüge, dass α-Diazopropionsäuremethylester entstanden war.

0,1403 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2094 Grm. CO_2 und 0,0833 Grm. H_2O; entsprechend 0,0571 Grm. C und 0,0092 Grm. H.

0,2669 Grm. gaben bei 18° und 759 Mm. 56 Ccm. N; entsprechend 0,06441 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet auf $CH_3CN_2CO_2CH_3$:	Gefunden:
C_4	48	42,1 C	40,7 % C
H_6	6	5,2 H	6,5 „ H
N_2	28	24,6 N	23,8 „ N
O_2	32	28,1 O	29,0 „ O
M	114	100,0	100,0 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 489.

Der so erhaltene Diazoester ergab mit Jod und Ammoniak in derselben Weise, wie die aus Hydrazipropionester dargestellte Azoverbindung behandelt dasselbe α-Dijodpropionamid vom Schmelzp. 127°. Leider reichte auch hier die Menge der Substanz zu einer Analyse nicht aus.

So lückenhaft auch diese Untersuchung über den Methylhydrazi- und Methylazomethylencarbonsäureester noch ist, geht doch mit Sicherheit daraus hervor, dass man durch successive Einwirkung von Hydrazin und Quecksilberoxyd den Ketosauerstoff der α-Ketosäuren unter Umständen durch die Azogruppe substituiren kann, und zwar gelangt man hierdurch zu denselben Azokörpern, welche man aus Amidofettsäureestern durch Einwirkung von salpetriger Säure gewinnt.

Ueber Diazobernsteinsäureester.

Wir haben im Anschluss an die eben beschriebene Untersuchung des α-Diazopropionesters noch einmal versucht, den von Curtius und Koch[1]) in sehr unreinem Zustande erhaltenen Diazobernsteinsäureester durch fractionirte Destillation zu gewinnen.

Asparaginsäurediäthylesterchlorhydrat,

$$CHNH_2CO_2C_2H_5$$
$$CH_2CO_2C_2H_5, HCl$$

Diese Verbindung wird zweckmässig unmittelbar aus Asparagin[2]) dargestellt.

Ein Pfund Asparagin wird fein gepulvert in einem Kolben mit 1 Lit. absolutem Alkohol überschichtet und unter Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange mit trocknem Salzsäuregas behandelt, bis der Rückstand nur noch aus Chlorammonium besteht. Zunächst geht alles in Lösung, die Abscheidung des Chlorammoniums beginnt plötzlich und ist rasch beendet.

Das Chlorammonium wird heiss abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Die gesammten alkoholischen

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 474.

[2]) Das. S. 472. Die Verbindungen wurden früher aus Asparaginsäure dargestellt.

Extracte werden, zuletzt unter häufigem Umrühren, auf dem Wasserbade möglichst vollkommen eingedampft. Der salzsaure Diäthylester erstarrt zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse von den Eigenschaften, welche Curtius und Koch angegeben haben. Man lässt dieselbe etwa zwei Wochen stehen, löst sie in sehr wenig kaltem Wasser auf und giebt so lange tropfenweise Natronlauge zu, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Natriumnitritlösung keine stürmische Reaction mehr (Gasentwicklung, Erhitzung, Ausscheidung eines schnell sich zersetzenden Oeles, Geruch nach Acrylsäureester) zeigt. Der Zusatz von Natronlauge darf aber unter keinen Umständen bis zur alkalischen Reaction der Lösung gesteigert werden. Diese Lösung wird nun in derselben Art, wie dies für den salzsauren Glycinester vorgeschrieben ist[1]), auf das sorgfältigste diazotirt.

Die vereinigten Aetherextracte werden so lange mit concentrirter Sodalösung durchgearbeitet, als die Letztere anfangs roth, später noch gelb gefärbt wird.

Die Sodalösung entzieht eine rothgefärbte, ölige Verbindung noch unbekannter Natur, welche durch vorsichtige Neutralisation mit Schwefelsäure sich ausscheidet. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen, durch Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum der Fractionirung unterworfen.

Das Thermometer stieg unter 12 Mm. Druck auf 101°, worauf die Substanz sich nach kurzem Aufschäumen unter heftiger Explosion zersetzte. Das Thermometer wurde dabei in die Decke des Zimmers hineingeschossen.

Die mit Soda behandelten ätherischen Extracte werden schliesslich unter 12 Mm. Druck auf dem Wasserbade bis 95° erhitzt.

Der nunmehr zurückbleibende Diazobernsteinsäureäthylester ist im Gegensatze zu dem früher erhaltenen Producte[2]) sehr rein. Er zeigt mit Jod scharfen Farbenumschlag, färbt Sodalösung nicht mehr und kann lange Zeit aufbewahrt werden, bevor geringe Gasentwicklung eintritt.

Durch successive Einwirkung von Jod und conc. wässrigem Ammoniak entsteht neben Spuren von Fumaramid, welches

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 401.
[2]) Dies. Ibid. [2] **38**, 474.

beim Umkrystallisiren aus Aether zurückbleibt, unsymm. Dijod-succinamid in glänzenden, fast farblosen Tafeln $\begin{matrix} CJ_2\,CO\,NH_2 \\ | \\ CH_2\,CO\,NH_2 \end{matrix}$.

Dasselbe ist noch nicht näher untersucht worden.

Aus dem nach obiger Vorschrift bereiteten Diazobernsteinsäureester gewinnt man durch Einwirkung von Ammoniak den Diazosuccinaminsäureester von Curtius und Koch fast in berechneter Menge, ohne dass nebenbei Fumaramid entsteht[1]), ein Beweis für die Reinheit des Ausgangsmateriales.

Diazobernsteinsäureäthylester zersetzt sich unter Explosion, sobald man die Substanz unter 12 Mm. Druck zu destilliren versucht, gegen 150°.

Azimethylendicarbonsäureester.

$$C_2H_5CO_2CH:N-N:CHCO_2C_2H_5?$$

Durch Destillation unter vermindertem Luftdrucke lässt sich roher Diazoessigester ausgezeichnet und ganz gefahrlos reinigen. Der mit Sodalösung durchgeschüttelte Rohester braucht nur wenige Stunden über Chlorcalcium vorher getrocknet zu werden.

Sowohl den Aethyl- wie den Methylester kann man unter 12—14 Mm. Druck unterhalb 60° resp. 50° überdestilliren. Am besten verbindet man den Kühler noch mit einer Kühlschlange, welche gleichzeitig mit evacuirt wird.

Diazoessigsaures Methyl siedet unter 80 Mm. Druck bei 73°, Diazoessigsaures Aethyl unter 61 Mm. Druck bei 84°, unter 13 Mm. Druck bei 57°, Diazoessigsaures Amyl unter 13 Mm. Druck bei 89° vollständig unzersetzt.

Der Rückstand, welcher beim Fractioniren des Diazoessigäthylester hinterblieb, wurde gesammelt; derselbe beträgt höchstens 4% der Gesammtmenge. Nach etwa einmonatlichem Stehen wurden 300 Cbcm. dieses Productes, welches inzwischen einen intensiven, blausäureähnlichen Geruch angenommen hatte, der fractionirenden Destillation unter 12 Mm. Druck unterworfen. Bei diesem Processe wurden nunmehr als niedrigst siedender Antheil etwa 8 Grm. zwischen 40°

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 475.

und 60° destillirendes Product erhalten. Dasselbe enthielt noch kleine Mengen an Diazoessigester. Durch wiederholtes Fractioniren wurde eine Flüssigkeit gewonnen, welche unter 12 Mm. Druck bei 42° nahezu constant siedete. Eine Analyse dieser Substanz ergab die Zusammensetzung des Diazoessigäthylester minus ein Atom Stickstoff = $C_4H_6NO_2$.

I. 0,0697 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1240 Grm. CO_2 und 0,0450 Grm. H_2O; entsprechend 0,0338 Grm. C und 0,0050 Grm. H. 0,1572 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22,5° und 755 Mm. 21,1 Cbcm. N; entsprechend 0,02368 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

II. 0.1376 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 755 Mm. 18.4 Cbcm. N; entsprechend 0.02059 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf: $C_4H_6NO_2$			Gefunden:	
			I.	II.
C_4	= 48	48 C	43,4 % C	—
H_6	= 6	6 H	7,2 „ H	—
N	= 14	14 N	15,1 „ N	14.96 % N
O_2	= 32	32 O	29,3 „ O	—
M	= 100	100.00	100.0	—

Die Mokleulargewichtsbestimmung, durch Vergasen der Substanz in der Barometerleere bei 100° ausgeführt, ergab das doppelte Molekül der einfachsten Zusammensetzung = $(C_4H_6NO_2)_2$:

P = 0,0627 Grm.
V = 42,2 Ccm.
B = 169,2 Mm.

Berechnet auf: $C_8H_{12}N_2O_4$	Gefunden:
D = 7,77	D = 7,7
M = 200,00	M = 203,8

Vielleicht ist dieser Körper als Azimethylendicarbonester

$$C_2H_5CO_2CH:N-N:CHCO_2C_2H_5$$

zu betrachten. Er bildet eine hellgelb gefärbte, intensiv nach Cyan und Blausäure riechende Flüssigkeit, welche im Wasser ganz unlöslich ist, und beim Eindampfen mit saurer Silbernitratlösung unter Kohlensäureentwicklung Cyansilber bildet.

0,0515 Grm. dieses Silbersalzes ergaben 0,0545 Grm. AgCl; entsprechend 0,041038 Grm. Ag.

Berechnet auf: AgCN	Gefunden:
Ag — 108 — 80,54 Ag.	79,7 % Ag.

Der Körper reducirt ammoniakalische Silber-, alkalische Kupfer- und Sublimatlösung.

Nach Analogie der bisher untersuchten Derivate des Azimethylens sollte diese Substanz durch Kochen mit Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme in Hydrazin und Essigsäure zerfallen.

$$C_2H_5CO_2CH:N-N:CHCO_2C_2H_5 + 2H_2O = 2CH_3COOH + N_2H_4.$$

Man erhält aus ihr nach der Behandlung mit Alkali auf Zusatz von Benzaldehyd in der That Benzalazin, wenn auch nur in sehr geringen Mengen.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylameisensäureester.

Beuzoylameisensäureäthylester wurde nach Claisen aus Benzoylcyanid dargestellt.

Lässt man auf die alkoholische Lösung des Esters ein Molekül Hydrazinhydrat unter guter Kühlung einwirken, so scheiden sich nach einigen Stunden farblose, kugelige Krystallaggregate in sehr beträchtlicher Menge aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunct 118° bis 120° zeigen.

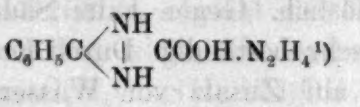
0,1424 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2553 Grm. CO_2 und 0,0806 Grm. H_2O; entsprechend 0,0696 Grm. C und 0,0089 Grm. H.

0,1662 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 766 Mm. 40 Cbcm. N; entsprechend 0,0476 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf: $C_8H_{12}N_4O_2$			Gefunden:
C_8	= 96	48,97 C	48,88% C
H_{12}	= 12	6,12 H	6,29 „ H
N_4	= 56	28,57 N	28,66 „ N
O_2	= 32	16,34 O	16,17 „ O
M	= 196	100,00	100,00

Dieser Körper verhält sich ganz wie ein Hydrazinsalz; er ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich, reducirt Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, gibt mit Benzaldehyd in wässriger Lösung geschüttelt sofort Benzalazin und schwärzt Quecksilberoxyd momentan unter heftiger Gasent-

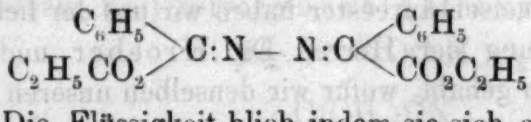
wicklung. Die Substanz ist daher höchst wahrscheinlich als das Diammoniumsalz der Phenylhydrazimethylencarbonsäure



aufzufassen.

Es entsteht also in der That die erwartete Hydraziverbindung; gleichzeitig ist aber der Ester der Benzoylameisensäure verseift worden, und das Hydrazinsalz der neuen Verbindung entstanden.

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem etwas weniger als ein Molekül Hydrazinhydrat, mit dem gleichen Gewicht Alkohol vermischt, auf die äquimolekulare Menge gut abgekühlten Benzoylameisensäureesters einwirkte, fand unter lebhafter Wärmeentwicklung eine ganz andere Reaction statt. Auch hier bildete sich nicht der erwartete Phenylhydrazimethylencarbonsäureester, sondern ein Körper, welcher höchst wahrscheinlich als Diphenylazimethylendicarbonsäureester von der Zusamensetzung



aufzufassen ist.

Die Flüssigkeit blieb, indem sie sich allmählich dunkelgelb färbte, mehrere Tage klar, worauf sich ein gelbgefärbtes, krystallinisches Product in reichlichen Mengen ausschied, welches aus Alkohol umkrystallisirt hellgelbe Nadeln vom Smp. 135° bildet. Dieselbe Substanz gewinnt man, wenn man die gelbgefärbte Lösung des Reactionsgemisches mit kalter conc. Salzsäure versetzt.

0,1256 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3134 Grm. CO_2 und 0,0643 Grm. H_2O; entsprechend 0,0854 Grm. C und 0,0071 Grm. H.

0,1504 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 758 Mm 11,3 Cbcm. N; entsprechend 0,01289 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf: $C_{20}H_{20}N_2O_4$			Gefunden:
C_{20}	= 240 —	68,18 C	68,06 % C
H_{20}	= 20 —	5,68 H	5,69 „ H
N_2	= 28 —	8,00 N	8,57 „ N
O_4	= 64 —	18,14 O	17,68 „ O
M	= 352 —	100,00	100,00

[1]) Vergl. die oben beschriebenen Verbindungen aus Brenztraubensäure.

Diphenylazimethylendicarbonsäureäthylester ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Aether sehr leicht löslich. Gegen kalte Säuren und Alkalien ist die Verbindung sehr beständig. Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser ein aromatisch riechendes Oel abgeschieden, während in der Lösung Hydrazinsulfat hinterbleibt, welches mittelst Benzaldehyd als Benzalazin nachgewiesen werden konnte. Durch vorsichtiges Erhitzen sublimirt die Substanz unzersetzt; durch schnelles Erhitzen zerfällt sie unter heftiger Gasentwicklung, indem derselbe aromatische Geruch auftritt, welcher bei der Zerlegung der Verbindung durch Säuren beobachtet wurde. Der Körper entsteht aus Benzoylameisenäther offenbar nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5COCO_2C_2H_5 + N_2H_4, H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5CO_2 \end{matrix}\!\!>C{:}N-N{:}C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 3H_2O$$

Bei der Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylameisensäureester haben wir uns der liebenswürdigen Unterstützung der Herren Dr. Kroeber und Dr. Göttsch zu erfreuen gehabt, wofür wir denselben unseren warmen Dank aussprechen.

Kleinere Mittheilungen aus dem Laboratorium von

E. von Meyer.

7. Zur Kenntniss der dimolecularen Nitrile;

von

P. S. Burns.

Im Anschluss an meine vor einiger Zeit gemachte Mittheilung[1]), soll kurz über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Di cyanmethyl und das Di-cyanäthyl, sowie über das

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 406.

Verhalten der Producte berichtet werden; ausführliche Darlegung aller einschlägigen Versuche behalte ich mir vor.

Die beiden Di-Nitrile, obwohl gleichartig constituirt, verhalten sich gegen Benzoylchlorid durchaus verschieden. Die Aethylverbindung: $C_2H_5C.(NH).CH(CH_3)CN$ liefert das schon beschriebene (a. a. O. S. 407) Monobenzoylderivat (Nadeln von 198° Schmelzpunkt), welches gegen Säuren und Basen sehr beständig ist. Sein Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor lässt folgende Constitutionsformel möglich erscheinen:

$$C_2H_5.CN.C(OH)C_6H_5$$
$$\dot{C}(CH_3)CN$$

Denn es geht über in das bei 97° schmelzende Monochlorprodukt:

$$C_2H_5.CN.CCl(C_6H_5)$$
$$\dot{C}(CH_3)CN$$

welches durch Erhitzen mit Salzsäure (auf 150°) das ursprüngliche Benzoylderivat liefert. Auch die aus ersterem mit alkoholischem Kali hervorgehende Aethoxylverbindung:

$$C_2H_5.CNC(OC_2H_5)C_6H_5$$
$$\dot{C}(CH_3)CN$$

(Schmelzpunkt 55°) wird durch Salzsäure in das Ausgangsproduct übergeführt.

Mit dem Di-cyanmethyl treten sofort 2 Mol. Benzoylchlorid in Reaction; die entstehende Verbindung: schöne, bei 158° schmelzende Krystalle, besitzt folgende Constitution:

$$CH_3.CNCOC_6H_5$$
$$\dot{C}HCN$$
$$\dot{C}OC_6H_5$$

Denn alkoholisches Kali verwandelt dieselbe, unter Abspaltung des Complexes ($NCOC_6H_5$) in Acetylbenzoylcyanmethyl oder α-Cyanbenzoylaceton: CH_3CO
$\dot{C}H.(COC_6H_5)CN$ (Prismen von 74° Schmp.). Letzteres spaltet sich mit Wasser (bei 150°) in Benzoylaceton, Kohlensäure und Ammoniak.

Das Cyanbenzoylaceton verhält sich wie ein β-Diketon: mit Ammoniak liefert es eine Imidoverbindung (bei 148°

schmelzende Nadeln), mit Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser einer bei 189° schmelzenden Körper, $C_{17}H_{13}N_3$ wahrscheinlich Cyandiphenylmethylpyrazolon.

Das ursprüngliche Dibenzoylderivat wird durch kochende mässig verdünnte Schwefelsäure in Benzoësäure, Essigsäure, Acetophenon, Kohlensäure und Ammoniak in Uebereinstimmung mit der Constitution zerlegt:

$$\begin{matrix} CH_3C:NCOC_6H_5 \\ CN.CH(COC_6H_5) \end{matrix} + 5H_2O = C_6H_5COOH +$$
$$CH_3COOH + CH_3COC_6H_5 + CO_2 + 2H_3N.$$

Die Verschiedenheit in dem Verhalten des Di-cyanäthyls und des Di-cyanmethyls zu Benzoylchlorid ist an sich bemerkenswerth. Insbesondere erregt die Thatsache des directen Ersatzes eines mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatoms durch Benzoyl Interesse, indem sie wohl vereinzelt dasteht.

Leipzig, im August 1891.

---

8. Ueber Methylendibenzamid und analoge Verbindungen

von

H. Thiesing.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. von Meyer wurde das von H. Schwarz entdeckte, später von Kraut und York Schwartz als Methylendibenzamid erkannte und von Hepp und Spiess auf anderem Wege dargestellte Hipparaffin näher untersucht.

Die Darstellungsweise wich von der Hepp'schen ab.

Der heissen Lösung von 1 Mol. festem Paraformaldehyd und 2 Mol. Benzonitril in Eisessig wurde eine entsprechende Menge englische Schwefelsäure zugefügt, dieselbe nach gelindem Abkühlen mit Wasser versetzt, und das erhaltene Produkt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das dadurch rein und in guter Ausbeute erhaltene Methylendibenzamid schmilzt bei 218° (uncorr.). — Ueber verschiedene Versuche, aus demselben Abkömmlinge zu erhalten, soll später berichtet werden.

Nach dem obigen Verfahren wurden verschiedene bisher unbekannte Derivate des Methylendibenzamid dargestellt. Zunächst aus Nitrobenzonitril das Methylendinitrodibenzamid, welches in feinen Nadeln krystallisirt und bei 214° (uncorr.) schmilzt. Ferner aus p-Tolunitril das Methylendi-p-toluylamid, in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 217° (uncorr.) krystallisirend. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, unverändert in starken Säuren, während sich aus der Lösung in kochender Salzsäure nach dem Erkalten p-Toluylsäure abscheidet.

Das Methylendi-o-toluylamid (aus o-Tolunitril) konnte nur durch Umkrystallisiren aus Chloroform rein gewonnen werden; es erstarrte zu einer gelatinösen Masse vom Schmelzpunkt 199° (uncorr.).

Aus Benzylcyanid wurde das Methylendi-α-toluylamid dargestellt, welches aus heissem Alkohol in feinen prismatischen Nadeln krystallisirt und bei 211° (uncorr.) schmilzt.

Die Versuche werden fortgesetzt, um nach derselben Darstellungsweise Analoge des Methylendibenzamids, z. B. aus den Naphtonitrilen, zu erhalten, sowie Umsetzungen dieser Körper zu untersuchen.

---

9. Ueber die Condensation von Cyaniden mit Estern

von

H. Fleischhauer.

Wie Claisen, W. Wislicenus und Andere mittelst Natriumäthylats Ester mit Ketonen und Estern condensirt haben, so ist es mir gelungen, auf Veranlassung von Herrn Prof. von Meyer in Angriff genommene Condensationsversuche von Oxalsäureester mit Alkylcyaniden mit Erfolg auszuführen. Da die Ester der hierbei zu erwartenden Cyanketonsäuren wenig beständig sind, so wurde von ihrer Isolirung abgesehen, und die beständigen Oxime und Hydrazone dargestellt.

Das aus Oxalester, Methylcyanid und Hydroxylamin entstandene Oxim des Cyanbrenztraubensäureesters $CCN.CH_2.(NOH)CO_2C_2H_5$, krystallisirt aus heissem Wasser in

farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 104°. Es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich. Mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohre längere Zeit auf 125° erhitzt, spaltet es Kohlensäure und Ammoniak ab; Hydroxylamin war nicht nachzuweisen. Die Silberverbindung dieses Oxims wird als weisser amorpher Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen explodirt.

Das dem Oxim entsprechende Hydrazon: $CN.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CO_2C_2H_5$ krystallisirt aus seiner conc. absolut alkoholischen Lösung in kleinen weissen Prismen, sowie in grossen compacten Krystallen. Aus Petroläther, von dem es selbst bei anhaltendem Kochen nur schwer aufgenommen wird, krystallisirt es in feinen Nadeln. In Wasser ist das Hydrazon unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt konnte bis jetzt noch nicht ganz constant erhalten werden, liegt aber etwa bei 100°. Sowohl beim Oxim wie beim Hydrazon bleibt die thatsächliche Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück.

Ueber weitere bereits angestellte und noch anzustellende Versuche betreffs der Condensationsfähigkeit von Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Benzylcyanid, sowie Cyanessigester mit Oxalester, Fettsäureester und Benzoësäureester soll später berichtet werden.

Leipzig, im December 1891.

Berichtigung von Wilhelm Vaubel.

Die von mir in meiner Arbeit „Ueber die Ring- und Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen“[1] als neu angegebene Configuration des Benzolkerns ist schon in einer Arbeit von Marsh[2] als eine der zweckentsprechendsten bezeichnet worden. Da mir hinsichtlich der ausländischen Literatur nur die Referate in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zur Verfügung standen, so hoffe ich, dass dies als genügende Entschuldigung für die Nichtberücksichtigung der Arbeit von Marsh angesehen wird, da über dessen Arbeit dort nicht referirt worden ist.

Biebrich a. Rh., Nov. 1891.

[1]) Dies. Journ. N. F. 44, 137.
[2]) Phil. Magaz. Nov. 1888.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1891.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **43** und **44**.

Sachregister.

Acetondiessigsäuredilakton, zur Kenntniss des A.s (A. Michael) **44**, 113.

Acetonkali, über A. (W. Vaubel) **43**, 599.

Acetonnatron, über A. (W. Vaubel) **43**, 599.

Acetyllävulinsäure, Bemerkungen zu den Abhandlungen von Bredt über „A. u. die Constitution der γ-Ketonsäuren“ (A. Michael) **44**, 124.

Albumin, optische Bestimmung der A.-menge in Harn (H. O. G. Ellinger) **44**, 256.

Alizarinblau, über Oxyderivate des A.s (R. E. Schmidt und L. Gattermann) **44**, 103.

Alizarinsulfonsäuren, Beiträge zur Kenntniss der A. u. der Ueberführung der Anthrachinon-α- u. β-Disulfosäure in Flavo- u. Anthrapurpurin (Rob. E. Schmidt) **43**, 232.

Alkohole, zur Oxydation tertiärer A. (G. Wagner) **44**, 308.

Alloisomerie, Untersuchungen über A. I. Zur Kenntniss der Halogenentziehung bei α-β-Halogensäureäthern (A. Michael u. O. Schulthess) **43**, 587.

o-Amidobenzamid, über Formyl- u. Oxalyl-Derivate des o-A.s (E. Knapel) **43**, 209; über einige Thioderivate des o-A.s (A. Stewart) (Vorläufige Mitth.) **44**, 415; über die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-A. (E. Franke) **44**, 417.

o-Amidobenzoësäureester, über die Einwirkung von Ammoniak auf substituirte o-A. (E. Zacharias) **43**, 432.

Ammoniumhydroxyde, über die Halogenalkylate des p-Oxychinolins u. die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären A. (A. Claus u. H. Howitz) **43**, 505.

Anthrachinonreihe, über neue Farbstoffe der A. (Rob. E. Schmidt) **43**, 237; (L. Gattermann) das. S. 246.

Antwort, Herrn R. Schneider zur A. (A. Classen) **43**, 133.

Azine, Darstellung von A. n (Th. Curtius u. K. Thun) **44**, 161.

Azobenzol-phenylhydrazine u. Deri-

vate ders. (C. Willgerodt u. E. G. Mühe) **44,** 460.

Basen, über eine neue Classe von organischen B. (C. Stoehr) **43,** 156.

Benzil, die Hydroxylamin-Derivate des B. s (A. Claus) **44,** 312.

Benzochinon, Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef: „Ueber die Constitution des B. s" (F. Kehrmann) **43,** 106.

Benzol, über die Constitution des B. s (A. Claus) **43,** 321.

Benzophenon, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf B (Th. Curtius u. F. Rauterberg) **44,** 192.

Betaïne, über B. von Pyridinbasen (M Krüger) **43,** 271, 364; Nachtrag **44,** 130.

Bibrombernsteinsäureester, über die Umsetzung von B. mit Zink (A. Claus) **44,** 110; Bemerkung zu dieser Abhandlung (A. Michael) das. S. 399; Erklärung hierzu (A. Claus) das. S. 512.

Brechungsvermögen, der Concentrationsgrad von Lösungen, bestimmt durch das B. (H. O. G. Ellinger) **44,** 152; optische Analyse v. Butterfett (Derselbe) das. S. 157; optische Bestimmung der Albuminmenge in Harn (Derselbe) das. S. 256.

Brenzcatechincarbonsäuren, über B. (R. Schmitt u. H. Hähle) **44,** 1.

Bromnitrobenzoësäuren, zur Kenntniss der B. (A. Claus u. W. Scheulen) **43,** 200.

Butterfett, optische Analyse von B. (H. O. G. Ellinger) **44,** 157.

Calorimetrische Untersuchungen (F. Stohmann). 23. Abhandlung: Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe (F. Stohmann u. A Kleber) 1. Mitth. **43,** 1; 2. Mitth 24. Abhandlung: Das. S. 538; 25. Abhandlung: „Ueber den Wärmewerth der Nahrungsbestandtheile und deren Derivate (F. Stohmann u. H. Langbein) **44,** 336.

Carbonsäuren, über eine neue Bildungsweise aromatischer C. (H. Frey u. M. Horowitz) **43,** 113.

Carmin, Beiträge zur Kenntniss des Cochenille-C.s (F. Lafar) **43,** 130.

Cetylalkohol, zur Kenntniss des C.s (A. Claus u. F. von Dreden) **43,** 148.

Chinolin, zur Kenntniss der Substitutionsproducte des Isoch.s (A. Edinger u. E. Bossung) **43,** 190; über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline (A. Welter) **43,** 497.

Chinone, über die Einwirkung von Alkalien u. Aminen auf halogensubstituirte Ch. (F. Kehrmann) **43,** 260; über absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführung von p-Dinitroverbindungen in Ch. (A. Claus) **43,** 563.

m-Chlorphenylhydrazine, über Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitrosoazo-m-Chl. u. Derivate derselben (C. Willgerod u. E G. Mühe) **44,** 451.

p-Chlorphenylhydrazin, über Pikryl-, o p Dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-p-Chl. u. deren Derivate (C. Willgerodt u. A. Böhm) **43,** 482.

Constitution, über eine Methode zur Bestimmung der C. von gesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen (M. Wildermann) **44,** 470.

Cyanäthyl, zur Kenntniss des dimolekularen C.s (P. S. Burns) **43,** 406.

Cyanide, über die Condensation von C. mit Estern (Fleischhauer), **44,** 571.

Cymol, über die Constitution des C. s (M. Fileti) **44,** 150.

Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2 . H_2SO_4$ (Th. Curtius) **44,** 101.

Dibromchinoline (A. Welter) **43,** 497.

Dichlorphtalsäure, über die (4—5) D. u. einige Derivate des o-Xylols (A. Claus u. C. Groneweg) **43,** 252.

p-Dinitroverbindungen, über absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführung von p-D. in Chinone (A. Claus) **43,** 563.

Dipyridyle, über methylirte D. (A. Heuser u. C. Stoehr) 2. Abhd. **44,** 404.

Disazobenzol-phenylhydrazine (C. Willgerodt u. E. G. Mühe) **44,** 465.

Eurhodine, über Beziehungen der E. zu den Indulinen u. Saffraninen (F. Kehrmann u. J. Messinger) **43**, 268.
Ester, über die Condensation von Cyaniden mit Estern (Fleischhauer) **44**, 571.

Fettsäuren, über einige Oxyketone aus F. (A. Goldzweig u. A. Kaiser) **43**, 86.
Flamme, zur Kennzeichnung der Fl. (Nic. Teclu) **44**, 246.

Glykolchlorhydrine, über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf G. (P. Otto) **44**, 15
Guanamine, zur Kenntniss der G. (C. Haaf) **43**, 75.

Halogenderivate, über eine Methode zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten H. n, resp. Kohlenwasserstoffen (M. Wildermann) **44**, 470.
Halogenentziehung s. Halogensäureäther.
Halogensäureäther, zur Kenntniss der Halogenentziehung bei organischen α-β-H. n (A. Michael u. O. Schulthess) **43**, 587.
Harn, optische Bestimmung der Albuminmenge in H. (O. G. Ellinger) **44**, 256.
Hexamethylenamin, zur Kenntniss des H. s (L. Hartung) **43**, 597.
Hydrazine, über Pikryl- u. α-Dinitrophenyl-α- u. β-Naphtylh., sowie einige Derivate derselben (C. Willgerodt u. F. Schulz) **43**, 177; über Pikryl-, a-p-Dinitrophenyl u. Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-p-Chlorphenylh. und deren Derivate (C. Willgerodt u. A. Böhm) **43**, 482; über Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp Nitronitrosoazo-m-Chlorphenylh. u. Derivate ders. (C. Willgerodt u. E. G. Mühe) **44**, 451; Darstellung von asym., secundärer H. (Th. Curtius u. L. Pflug) **44**, 535.
Hydrazinhydrat, Einwirkung von H. auf Monoketone u. Orthodiketone (Th. Curtius u. K. Thun) **44**, 161; auf Isatin u. auf Phenole das. S. 187; auf Benzophenon (Th. Curtius u F. Rauterberg) das. S. 192; auf Aldehyde oder Ketone: Bildung von asym. Hydrazinen (Th. Curtius u. L. Pflug) **44**, 535.
Hydrirung geschlossener Ringe (F. Stohmann u. A. Kleber) **43**, 1.

Indigodarstellung, zur I. mittelst Phenylglycin (K. Heumann) **43**, 111.
Indigosynthese, zur I. aus Anilidoessigsäure (L. Lederer) **43**, 303.
Induline, über Beziehungen der Eurhodine zu den I. n (F. Kehrmann u. F. Messinger) **43**, 268.
Isatin, zur Darstellung des I.s (E. Knape) **43**, 210; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf I. (Th. Curtius u. K. Thun) **44**, 187.
Isochinolin, zur Kenntniss der Substitutionsproducte des I.s (A. Edinger u. E. Bossung) **43**, 190.
Isomerisationserscheinungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (A. Faworsky) 4. Abhandlung **44**, 208.
Isonitrosoverbindungen, über die Einwirkung schwefliger Säure auf I. (M. Schmidt) **44**, 513.

Kernbildung, über die Ring u. K. der Kohlenstoffverbindungen (W. Vaubel) **44**, 137.
Ketone, zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen K. u. ihre Oxydation durch Kaliumpermanganat (A. Claus) Fortsetzung **43**, 138, 531; über die Bildung von Alkylk. n aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe (A. Claus) **43**, 355; über die Oxydation der gemischten fettaromatischen K. durch Kaliumpermanganat-Kali (A. Claus u. W. Neukranz) **44**, 77; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monok. u. Orthodik. (Th. Curtius u. K. Thun) **44**, 161; (Th. Curtius u. L. Pflug) **44**, 535; zur Oxydation gemischter Monocarbonylk. der aliphatischen Reihe (G. Wagner) **44**, 257.
Ketosauerstoff, Ersatz von K. durch die Azogruppe N_2 (Th. Curtius u. H. Lang) **44**, 544.
γ-Ketonsäuren, Bemerkungen zu den Abhandlungen von Bredt über „Acetyllävulinsäure u. die

Constitution der γ-K. (A. Michael) **44**, 124.
Kohlenstoffatom, Bemerkungen über die relative Drehung einfach gebundener K.e (A. Eiloart) **43**, 124.
Kohlenwasserstoffe, über die Bildung von Alkylketonen aus Halogenderivaten aromatischer K. (A. Claus) **43**, 355; Isomerisationserscheinungen der ungesättigten K. (A. Faworsky) 4. Abhandl. **44**, 208; über eine Methode zur Bestimmung der Constitution von gesättigten u. ungesättigten Halogenderivaten, resp. K.n (M. Wildermann) **44**, 470.

Lävulinsäure, zur Kenntniss der L. u. des Acetondiessigsäuredilaktons (A. Michael) **44**, 113.
Lösungen, der Concentrationsgrad von L., bestimmt durch das Brechungsvermögen (H. O. G. Ellinger) **44**, 152.
Luteonitrate, über saure L. (S. M. Jörgensen) **44**, 63.

Mangan, über eine neue quantitative Trennung von M. u. Zink (P. Jannasch u. J. F. Mac Gregory) **43**, 402.
Methylendibenzamid, über M. und analoge Verbindungen (H. Thiesing) **44**, 570.
Monobromcarbostyrile (A. Welter) **43**, 497.
Monobromchinoline, über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf M.: Bromcarbostyrile u. Dibromchinoline (A. Welter) **43**, 497.
Monocarbonylketone, zur Oxydation gemischter M. der aliphatischen Reihe (G. Wagner) **44**, 257.
Monochlortrimethylen, über die Reactionsfähigkeit des M.s u. einiger verwandten Verbindungen (G. Gustavson) **43**, 396.

Naphtoësäuren, zur Kenntniss der N. (Å. G. Ekstrand) **43**, 409.
α-Naphtoläthyläther, über Nitroderivate des α-N.s (P. Hermann) **44**, 238.
β-Naphtoläthyläther, über Nitro- u. Amidoderivate des β-N.s (F. Gaess) **43**, 22.
β-Naphtylamin, über Halogenderivate des β-N.s (A. Claus u. O. Philipson) **43**, 47.
Naphtylhydrazine, über Pikryl- u. α-Dinitrophenyl-α- u. β-N., sowie einige Derivate derselben (C. Willgerodt u. F. Schulz) **43**, 177.
Natriumacetessigäther, über die Addition von N.n zu den Aethern ungesättigter Säuren (A. Michael u. Paul C. Freer) 2. Mitth. **43**, 390.
Natriummalonsäureäther, über die Addition von N.n zu den Aethern ungesättigter Säuren (A. Michael u. Paul C. Freer) 2. Mitth. **43**, 390.
Nitrile, zur Kenntniss der dimolecularen N. (Burns) **44**, 568.
m-Nitro-p-amidophenol, über m-N. u. einige seiner Derivate (H. Hähle) **43**, 62.
Nitrohalogenhydrazoverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der N. (C. Willgerodt u. L. Ellon) **44**, 67.
Nitrosohalogenazoverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der N. (C. Willgerodt u. L. Ellon) **44**, 67.
Nomenclatur von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten (Th. Curtius) **44**, 96.

Ortsbestimmungen, über absolute O. durch Ueberführung von p-Dinitroverbindungen in Chinone (A. Claus) **43**, 563.
Oxime, zur Kenntniss der O. u. der sogenannten Stereochemie (A. Claus) **44**, 312.
Oxybenzoësäureäther, über die Einwirkung von Ammoniak u. Methylamin auf nitrirte O. (P. Thieme) **43**, 451.
Oxychinolin, über die Halogenalkylate des p-O.s u. die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde (A. Claus u. H. Howitz) **43**, 505; Einwirkung von Brom auf p- u. o-O. (A. Claus u. H. Howitz) **44**, 433.
Oxyketone, über einige O. aus Fettsäuren u. Phenolen (A. Goldzweig u. A. Kaiser) **43**, 86.

Paranthracen, über P. (K. Elbs) **44**, 467.
Pflaumenpektin, über eine aus Pfl. entstehende Zuckerart (R. W. Bauer) **43**, 112.
Phenole, über einige Oxyketone aus Ph.n (A. Goldzweig u. F. Kaiser) **43**, 86; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ph. (Th. Curtius u. K. Thun) **44**, 187.
Phenoldicarbonsäuren, über eine neue Darstellungsweise von Ph. (H. Hähle) **44**, 5.
Propylgruppe, zur Geschichte der Umlagerungen der P. (O. Widman) **44**, 414.
Purpurin, Ueberführung der Anthrachinon-α- u. β-Disulfosäure in Flavo- u. Anthra-P. (Rob. E. Schmidt) **43**, 232.
Pyridinbasen, synthetische P. der β-Reihe (C. Stoehr) **43**, 153; über Betaïne von P. (M. Krüger) **43**, 271, 364; Nachtrag **44**, 130.

Reductionsprocesse, quantitative Untersuchung von R.n (K. Elbs) **43**, 39.
Rhodiumammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der R. (S. M. Jörgensen) IX. Ueber die Luteorhodiumsalze **44**, 48.
Ringbildung, über die R.- u. Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen (W. Vaubel) **44**, 137.
Roseonitrate, über saure R. (S. M. Jörgensen) **44**, 63.

Saffranine, über Beziehungen der Eurhodine zu den S.n (F. Kehrmann u. Messinger) **43**, 268.
Salol, über die Abkömmlinge des „S.s“ (W. Knebel) **43**, 378.
Schwefel, weitere Beobachtungen über den „schwarzen Sch.“ von Magnus (Fr. Knapp) **43**, 305.
Schweflige Säure, Einwirkung s. S. auf Isonitrosoverbindungen (M. Schmidt) **44**, 513.
Selenosalze, über zwei neue S. (R. Schneider) **44**, 507.
Sorbose, zur Kenntniss des Vogelbeersaftes u. der Bildung der S. (A. Freund) 1. Mitth. **43**, 545.
Stearinsäure, über Isonitro-St. (A. Claus u. O. Pfeiffer) **43**, 161.
Stereochemie, zur Kenntniss der Oxime u. der sogenannten St. (A. Claus) **44**, 312.
Stickstoffwasserstoffsäuren, z. Kenntniss der St. (Th. Curtius u. R. Radenhausen) **43**, 207.

Thioharnstoffe, Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Th. (D. S. Hector) **44**, 492.
Thymol, zur Kenntniss des Ths (A. Claus u. E. Krause) **43**, 344.
p-Tolylessigsäure, zur Kenntniss der p-T. (A. Claus u. R. Wehr) **44**, 85.
Trichloracetonitril, über polymeres T. (N. Tscherwen-Iwanoff) **44**, 160.

Ultramarin, ein Beitrag zur Geschichte des U.s (J. Heintze) **43**, 98.

Vogelbeersaft, zur Kenntniss des V.s u. der Bildung der Sorbose (A. Freund) 1. Mitthl. **43**, 545.

Wismuth, (Atomgewicht des W.s betreffend) Herrn R. Schneider zur Antwort (A. Classen) **43**, 133; über das W. des Handels u. das gereinigte W., nebst einigen Bemerkungen über das Atomgewicht dieses Metalles (R. Schneider) **44**, 23; Entgegnung hierauf (A. Classen) **44**, 411.

o-Xylol, über einige Derivate des o-X.s (A. Claus u. C. Groneweg) **43**, 252.

Zink, über eine neue quantitative Trennung von Mangan u. Z. (Paul Jannasch u. J. F. Mac Gregory) **43**, 402.
Zucker, über eine aus Pflaumenpektin entstehende Z.art (R. W. Bauer) **43**, 112.

Autorenregister.

Bauer, R. W., Ueber eine aus Pflaumenpektin entstehende Zuckerart **43**, 112.

Böhm, A., s. C. Willgerodt u. A. Böhm.

Bossung, E., s. A. Edinger u. E. Bossung.

Burns, P. S., zur Kenntniss des dimolekularen Cyanäthyls **43**, 406; zur Kenntniss der dimolecul. Nitrile **44**, 568.

Classen, A., Herrn R. Schneider zur Antwort **43**, 133; Entgegnung **44**, 411.

Claus, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B. **43**, 22, 39, 47, 138, 148, 161, 177, 190, 200, 252, 321, 344, 355, 482, 505, 531, 563; **44**, 67, 77, 85, 110, 238, 312, 433, 451, 467.

Claus, A., zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone u. ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Forts.) **43**, 138; über die Constitution des Benzols **43**, 321; über die Bildung von Alkylketonen a. Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe **43**, 355; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone u. ihre Oxydation durch Kaliumpermanganat (Forts.) **43**, 531; über absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführung von p-Dinitroverbindungen in Chinone **43**, 563; über die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureäther mit Zink **44**, 110; zur Kenntniss der Oxime u. der sogenannten Stereochemie **44**, 312; Erklärung **44**, 513.

Claus, A., u. von Dreden, zur Kenntniss des Cetylalkohols **43**, 148.

Claus, A., u. C. Groneweg, über die (4—5) Dichlorphtalsäure u. einige Derivate des o-Xylols **43**, 252.

Claus, A., u. H. Howitz, über die Halogenalkylate des p-Oxychinolins u. die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde **43**, 505; Einwirkung von Brom auf p- u. o-Oxychinolin **44**, 433.

Claus, A., u. E. Krause, zur Kenntniss des Thymols **43**, 344.

Claus, A., u. W. Neukranz, über die Oxydation der gemischten fettaromatischen Ketone durch Kaliumpermanganat-Kali **44**, 77.

Claus, A., u. O. Pfeiffer, über Isonitro-Stearinsäure **43**, 161.

Claus, A., u. O. Philipson, über Halogenderivate des β-Naphtylamins **43**, 47.

Claus, A., u. W. Scheulen, zur Kenntniss der Bromnitrobenzoësäuren **43**, 200.

Claus, A., u. R. Wehr, zur Kenntniss der p-Tolylessigsäure **44**, 85.

Curtius, Th., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel **43**, 207; **44**, 96, 101, 192, 535, 544.

Curtius, Th., Nomenklatur von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten **44**, 96; über Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ das. S. 101.

Curtius, Th., u. H. Lang, Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe N_2 **44**, 544.

Curtius, Th., u. L. Pflug, Darstellung von secund. asymm. Hydrazinen durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf Hydrazinhydrat **44**, 535.

Curtius, Th., und R. Radenhausen, zur Kenntniss der Stickstoffwasserstoffsäure **43**, 207.

Curtius, Th., u. F. Rauterberg, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzophenon **44**, 192.

Curtius, Th., u. K. Thun, Ein-

wirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone u. Orthodiketone **44**, 161; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin u. auf Phenole das. S. 187.

Dreden, F. von, s. A. Claus u. F. von Dreden.

Edinger, A., u. E. Bossung, zur Kenntniss der Substitutionsproducte des Isochinolins **43**, 190.
Eiloart, A., Bemerkungen über die relative Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome **43**, 124.
Ekstrand, Å. G., zur Kenntniss der Naphtoësäuren (Schluss) **43**, 409.
Elbs, K, quantitative Uutersuchung von Reductionsprocessen **43**, 39; über Paranthracen **44**, 467.
Ellinger, H. O. G., der Concentrationsgrad von Lösungen, bestimmt durch das Brechungsvermögen **44**, 152; optische Analyse von Butterfett das. S. 157; optische Bestimmung der Albuminmenge im Harn **44**, 256.
Ellon, L., s. C. Willgerodt u. L. Ellon.

Faworsky, A., Isomerisationserscheinungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe **44**, 208.
Fileti, M., über die Constitution des Cymols **44**, 150.
Fleischhauer, H., Ueber die Condensation v. Cyaniden mit Estern **44**, 571.
Franke, E., über die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-Amidobenzamid **44**, 417.
Freer, P. C., s. A. Michael u. P. C. Freer.
Freund, A., zur Kenntniss des Vogelbeersaftes u. der Bildung der Sorbose (1. Mitthl.) **43**, 545.
Frey, H., u. M. Horowitz, über eine neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren **43**, 113.

Gäss, Fr., über Nitro- u. Amidoderivate des β-Naphtoläthyläthers **43**, 22.
Gattermann, L., über neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe **43**, 246; s. a. R. E. Schmidt u. L. Gattermann.
Goldzweig, A., u. A. Kaiser, über einige Oyyketone aus Fettsäuren u. Phenolen **43**, 86.
Gregory, J. F. Mac, s. P. Jannasch u. J. F. Mac Gregory.
Groneweg C., s. A. Claus u. C. Groneweg.
Gustavson, G., über die Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens u. einiger verwandten Verbindungen **43**, 396.

Haaf, C., zur Kenntniss der Guanamine **43**, 75.
Hähle, H., über m-Nitro-p-Amidophenol u. einige seiner Derivate **43**, 62; über eine neue Darstellungsweise von Phenoldicarbonsäuren **44**, 5; s. a. R. Schmitt u. H. Hähle.
Hartung, L, zur Kenntniss des Hexamethylenamins **43**, 597.
Hector, D. S., Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Thioharnstoffe **44**, 492.
Heermann, P., über Nitroderivate des α-Naphtoläthyläthers **44**, 238.
Heintze, J., ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins **43**, 98.
Heumann, K., zur Indigodarstellung mittelst Phenylglycin **43**, 111.
Heuser, A., u. C. Stoehr, über methylirte Dipyridyle (2. Abhandl.) **44**, 404.
Horowitz, M., s. H. Frey u. M. Horowitz.
Howitz, H., s. A. Claus u. H. Howitz.

Jannasch, P., u. J. F. Mac Gregory, über eine neue quantitative Trennung von Mangan u. Zink **43**, 402.
Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. IX. Ueber die Luteorhodiumsalze **44**, 48; über saure Luteo- u. Roseonitrate das. S. 63.

Kaiser, A., s. A. Goldzweig u. A. Kaiser.
Kehrmann, F., Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef;

„Ueber die Constitution des Benzochinons“ **43**, 106; über die Einwirkung von Alkalien u. Aminen auf halogensubstituirte Chinone (4. Abhandl.) **43**, 260.
Kehrmann, F., u. J. Messinger, über Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen u. Saffraninen **43**, 268.
Kleber, Cl., s. F. Stohmann u. Cl. Kleber.
Knape, E., über Formyl- u. Oxalylderivate des Orthoamidobenzamids **43**, 209.
Knapp, Fr., weitere Beobachtungen über den „schwarzen Schwefel“ von Magnus **43**, 305.
Knebel, W., über Abkömmlinge des „Salols“ **43**, 378.
Krause, E., s. A. Claus u. E. Krause.
Krüger, M., über Betaïne u. Pyridinbasen **43**, 271, 364; Nachtrag zum Pyridinbetaïn **44**, 130.

Lafar, F., Beiträge zur Kenntniss des Cochenille-Carmins I. **43**, 130.
Lang, H., s. Th. Curtius u. Lang.
Lederer, L., zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure **43**, 303.

Messinger, J., s. F. Kehrmann u. J. Messinger.
Meyer, E. von, Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer **43**, 378, 406, 597; **44**, 513, 568.
Michael, A., zur Kenntniss der Lävulinsäure u. des Acetondiessigsäuredilaktons **44**, 113; Bemerkung zu der Abhandlung von A. Claus: „Ueber die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureester mit Zink“ **44**, 399.
Michael, A., u. P. C. Freer, über die Addition von Natriumacetessig- u. Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren (2. Mitth.) **43**, 390.
Michael, A., u. O. Schulthess, Untersuchungen über Alloisomerie I. Zur Kenntniss der Halogenentziehung bei α-β-Halogensäureäthern **43**, 587.
Mühe, E. G., s. C. Willgerodt u. F. G. Mühe.

Nencki, Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Nencki in Bern **43**, 75, 86, 113.
Neukranz, W., s. A. Claus u. W. Neukranz.

Otto, P., über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin **44**, 15.

Pfeiffer, O., s. A. Claus u. O. Pfeiffer.
Pflug, L., s. Th. Curtius und Pflug.
Philipson, O., s. A. Claus u. O. Philipson.

Radenhausen, R., s. Th. Curtius u. R. Radenhausen.
Rauterberg, F., s. Th. Curtius u. F. Rauterberg.

Scheulen, W., s. A. Claus u. W. Scheulen.
Schmidt, M., Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf Isonitrosoverbindungen **44**, 513.
Schmidt, Rob. E., Beiträge zur Kenntniss der Alizarinsulfosäuren u. der Ueberführung der Anthrachinon-α- u. β-Disulfosäure in Flavo- u. Anthrapurpurin **43**, 232; über neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe das. S. 237.
Schmidt, R. E., u. L. Gattermann, über Oxyderivate des Alizarinblaus **44**, 103.
Schmitt, R., Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden **43**, 62; **44**, 1, 5, 15.
Schmitt, R., u. H. Hähle, über Brenzcatechincarbonsäuren **44**, 1.
Schneider, R., über das Wismuth des Handels u. das gereinigte Wismuth, nebst einigen Bemerkungen über das Atomgewicht dieses Metalles **44**, 23; über zwei neue Selenosalze **44**, 507.
Schulthess, O., s. A. Michael u. O. Schulthess.
Schulz, Fr., s. C. Willgerodt u. Fr. Schulz.
Stewart, A., über einige Thioderivate des o-Amidobenzamids (vorläufige Mitth.) **44**, 415.

Stoehr, C., Synthetische Pyridinbasen der β-Reihe **43**, 153; über eine neue Classe von organischen Basen (vorläufige Mitth.) **43**, 156.
Stoehr u. Heuser, über methylirte Dipyridyle **44**, 404.
Stohmann, F., calorimetrische Untersuchungen. 23. Abhandl. (F. Stohmann u. Cl. Kleber): Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe (1. Mitth.) **43**, 1; (2. Mitth.) 24. Abhandl. das. S. 538; 25. Abhandl. (F. Stohmann u. H. Langbein) über den Wärmewerth der Nahrungsbestandtheile u. deren Derivate **44**, 336.

Teclu, N., zur Kennzeichnung der Flamme **44**, 246.
Thieme, P., über die Einwirkung von Ammoniak u. Methylamin auf nitrirte Oxybenzoësaureäther **43**, 451.
Thiesing, H., über Methylendibenzamid u. analoge Verbindungen **44**, 570.
Thun, K., s. Th. Curtius u. K. Thun.
Tscherwen-Iwanoff, N., über polymeres Trichloracetonitril **44**, 106.

Vaubel, W., über Acetonkali u. Acetonnatron **43**, 599; über die Ring- u. Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen **44**, 137; Berichtigung **44**, 572.

Wagner, G., zur Oxydation gemischter Monocarbonyketone der aliphatischen Reihe **44**, 257; zur Oxydation tertiärer Alkohole das. S. 308.
Weddige, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige **43**, 209, 432, 451; **44**, 417.
Wehr, R., s. A. Claus u. R. Wehr.
Welter, A., über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline: Bromcarbostyrile u. Dibromchinoline **43**, 497.
Widman, O., zur Geschichte der Umlagerungen dor Propylgruppe **44**, 414.
Wildermann, M., über eine Methode zur Bestimmung der Constitution von gesättigten u. ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen **44**, 470.
Willgerodt, C., u. A. Böhm, über Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-p-Chlorphenylhydrazin und deren Derivate **43**, 482.
Willgerodt, C., u. L. Ellon, Beiträge zur Kenntniss von Nitrohalogenhydrazo- u. Nitrosohalogenazoverbindungen **44**, 67.
Willgerodt, C., u. E. F. Mühe, über Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-m-Chlorphenylhydrazine u. Derivate derselben **44**, 451.
Willgerodt, C., u. Fr. Schulz, über Pikryl- u. α-Dinitrophenyl-α- u. β- Naphtylhydrazine, sowie einige Derivate derselben **43**, 177.

Zacharias, E., über die Einwirkung von Ammoniak auf substituirte o-Amidobenzoësäureäther **43**, 432.

Schon jetzt, bei Abschluss des 15. Bandes, erlaube ich mir darauf hinzuweisen, dass nächstes Frühjahr von den

Beiblättern zu den Annalen der Physik und Chemie

herausgegeben von **G.** und **E. Wiedemann**

ein vollständiges Namenregister zu Band I—XV

erscheinen wird.

Durch dieses Register wird die Uebersicht über die gesamte physikalische in- und ausländische Literatur der letzten 15 Jahre (ausserhalb der Annalen) wesentlich erleichtert. Es vereinigt über 20,000 Referate und eine noch grössere Zahl Literatur-Nachweise unter den Namen der Autoren und stellt, zusammen mit dem bereits erschienenen Namenregister zu den gleichen Jahrgängen der Annalen, die ganze Physik dieser Jahre dar.

Die Herstellung des Beiblätter-Registers erfolgt durch **neue Aufnahme aller einzelnen Artikel;** hierdurch wird es möglich, die in den Jahresregistern infolge ungleichmässiger Signaturen, Schreib- und Druckfehlern entstandenen Ungleichheiten und Unrichtigkeiten zu beseitigen, während zugleich alle Sorgfalt aufgewendet wird, das Einschleichen neuer Fehler möglichst zu vermeiden.

Umfang und Preis des neuen Registers wird kurz vor Beendigung des Druckes bekannt gegeben.

Bei dieser Gelegenheit sei wiederholt auf die Bedeutung der

Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie

hingewiesen.

Die Beiblätter enthalten bekanntlich (jährlich 1300—1600) von Fachgelehrten bearbeitete und von den Verfassern genehmigte, also **autorisierte** Berichte über die gesamten im laufenden Jahr

erschienenen Abhandlungen des In- und Auslandes aus dem Gebiete der Physik, ferner monatliche Inhaltsangaben aller physikalischen Zeitschriften, Academie-Publicationen und sonstiger schwer zugänglichen Arbeiten. Auch das aus den verwandten Wissenschaften den Physiker Interessierende ist durch kurze Referate erwähnt, während die Titel der in den „Annalen" veröffentlichten Arbeiten zur Herstellung einer vollständigen physikalischen Bibliographie in das Inhaltsverzeichnis aufgenommen sind.

Die Annalen und Beiblätter zusammen genügen somit vollkommen, um die physikalische Forschung aller Culturvölker im Einzelnen zu verfolgen; nur für specielle Fälle, wo Quellenstudien erforderlich sind, werden die Originalarbeiten = die dann ebenso wenig durch eine Uebersetzung wie durch ein Referat vertreten werden können = unentbehrlich bleiben und müssen in den Bibliotheken aufgesucht werden. — Die vorherige Consultirung der Beiblätter wird aber auch in diesen Fällen viel Mühe und Zeit ersparen.

Die Beiblätter sind also nicht nur für Physiker, sondern für jede Bibliothek ein ausserordentlich wichtiges bibliographisches Hilfsmittel, für denjenigen aber, dem die wissenschaftlichen Zeitschriften nicht immer zur Hand sind, geradezu unentbehrlich.

Abonnements auf den Jahrgang von 12 Heften zu 20 M. nimmt jede Buchhandlung und die Post entgegen.

Probehefte stehen auf Wunsch zur Verfügung.

Die Bände 1—15 sind noch zu haben. Ladenpreis 232 M.

Hochachtungsvoll

Leipzig.

Johann Ambrosius Barth.

Leipzig, Metzger & Wittig.

Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

PROSPEKT.

Vom Januar 1892 an erscheint in monatlichen Heften:

Physikalische Revue

herausgegeben von

L. Graetz.

Preis vierteljährlich Mk. 8.—

Die neue physikalische Zeitschrift, die wir hiermit ankündigen, hat sich die Aufgabe gestellt, eine Ergänzung zu dem langbewährten physikalischen Hauptjournal Deutschlands, den Annalen der Physik und Chemie, zu bieten.

Sie will nämlich die gesamten physikalischen Untersuchungen des Auslandes, soweit sie von Wert und Bedeutung sind, dem deutschen Leserkreis vollinhaltlich und möglichst rasch in deutschen Uebersetzungen zugänglich machen.

Eine solche Zeitschrift entspricht, wie wir glauben, einem Bedürfnis, welches sich allen, die an physikalischen Untersuchungen Interesse haben, fühlbar macht. Da im Aus-

land, hauptsächlich in England, Frankreich, Amerika, Italien, den Niederlanden, der Schweiz, Schweden und Russland, ebenso intensiv im Gebiete der Physik gearbeitet wird, wie in Deutschland, die einschlägigen Untersuchungen aber in den allerverschiedensten Journalen erscheinen, so lag bisher für jeden, welcher die physikalische Litteratur gründlich und vollständig verfolgen wollte, die Notwendigkeit vor, eine sehr große Anzahl von Zeitschriften zu halten und zu lesen. Abgesehen davon, daß in diesen meist auch nichtphysikalische Arbeiten enthalten sind, wodurch nur ein Teil ihres Inhalts den Fachgenossen wertvoll ist, sind im allgemeinen diese Zeitschriften nur in Universitätsstädten und auch da nicht allgemein und bequem zugänglich. Viele wertvolle fremde Arbeiten sind thatsächlich, wegen der schweren Zugänglichkeit ihres Publikationsjournals, lange Jahre fast unbekannt geblieben, wofür als hervorragendes Beispiel aus den letzten Jahren die wichtige große Arbeit von Gibbs über Thermodynamik gelten kann, deren Publikationsjournal, die „Transactions of the Connecticut Academy", nur in wenigen Exemplaren in Deutschland zu finden ist.

Bloße Referate über den Inhalt der fremden Arbeiten geben erfahrungsgemäß selten ein genügendes Bild von dem Wert derselben. Bei jedem gründlichen Studium muß man doch stets auf die vollständigen Arbeiten selbst zurückgehen. Außerdem wird in den referierenden Blättern, bei welchen Vollständigkeit eine Hauptaufgabe ist, das Wertvolle durch die übergroße Zahl des Minderwertigen gewöhnlich erdrückt.

Daher glauben wir, daß die neue Zeitschrift, indem sie nur die Arbeiten von Bedeutung, diese aber vollständig sammelt und vollinhaltlich dem deutschen Publikum zugänglich macht, eine fühlbare Lücke ausfüllen wird.

Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

In Bezug auf den Inhalt der „Physikalischen Revue“ ist prinzipiell eine Beschränkung auf die reine Physik in Aussicht genommen. Es sollen also im allgemeinen weder Arbeiten aus dem Gebiet der physikalischen Chemie, noch aus dem der Krystallographie, der Meteorologie, der Technik aufgenommen werden, da für diese eigene Zeitschriften vorhanden sind, vielmehr soll die Revue ebenso ein vollständiges Bild der reinen Physik, wie sie im Ausland gefördert wird, geben, wie es die Annalen für die deutschen Arbeiten thun. Dabei wird in dem ersten Jahrgang der Zeit nach in einzelnen Fällen etwas weiter zurückgegriffen werden, um die hauptsächlichsten Arbeiten, welche den Umschwung unserer Auffassungen der elektrischen Erscheinungen anregten und förderten, in der Zeitschrift zu vereinigen und um auch in anderen Gebieten diejenigen früheren Arbeiten zu sammeln, welche die direkte Grundlage für neue Untersuchungen bilden.

Während so die Physik des Auslandes den Hauptinhalt der Zeitschrift bilden soll, werden auch hervorragende deutsche Originalarbeiten gern in unserer Zeitschrift Aufnahme und rasche Publikation finden.

Das erste Heft, welches des Setzerstrikes wegen erst im Laufe des Januar ausgegeben werden wird, wird folgenden Inhalt haben:

I. Cailletet und Colardeau „Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes“.
II. Cailletet und Colardeau „Untersuchungen über die Spannung des gesättigten Wasserdampfs bis zum kritischen Punkt und über die Bestimmung dieses kritischen Punkts“.
III. Amagat „Neues Isothermennetz der Kohlensäure“.
IV. Mascart „Ueber die farbigen Ringe“.

V. Poynting „Ueber die Uebertragung der Energie im elektromagnetischen Felde“.

VI. Bouty „Untersuchungen über die dielektrischen Eigenschaften des Glimmers“.

VII. J. J. Thomson „Ueber die Bestimmung von Dielektricitätskonstanten bei rasch wechselnden Kräften“.

VIII. Cassie „Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Dielektricitätskonstante“.

IX. Blondlot „Bestimmung der Dielektricitätskonstante des Glases mit Hilfe sehr rascher elektrischer Schwingungen“.

Der Herausgeber: ***L. Graetz.***

Der Verleger: ***J. Engelhorn.***

Der Unterzeichnete subskribiert hiermit auf:

..... **Physikalische Revue 1892**

Heft 1 und ff.

Preis vierteljährlich Mk. 8.—

Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

Name: Ort:

☞ *Dieser Zettel ist mit deutlicher Namensunterschrift versehen einer Buchhandlung zu übergeben.*

☞ ***Das erste Heft wird auf Verlangen von jeder Buchhandlung zur Ansicht vorgelegt.***

Gute Weihn

Verlag von JOHANN AMBR
Inhaber: Arth

Neuigkeiten!

E. POLKO

Musikalische Märchen.

Neue durchgesehene Ausgabe in 2 Bänden.

1. Band 22. Aufl. — 2. Band 12. Aufl.

Mit Titelbildern in vornehmem Einband mit Goldschnitt gebunden je 6 ℳ, einzeln käuflich.

„Schon seit langen Jahren sind mir die M. M. ein lieber Zauberquell, an welchem ich mich inmitten der schwülen und ungesunden Atmosphäre jetziger Litteratur wahrhaft erfrische und gesund trinke! Ich habe das Erscheinen dieses vortrefflichen Buches in seinem neuen, so prächtigen und geschmackvoll ausgestatteten Gewand doppelt freudig begrüsst, weil ich weiss, dass dadurch dem Bedürfnis der lesenden weiblichen Jugend ein grosser Dienst erwiesen wird."

N. von Eschstruth.

Einzelne Bände der früheren Ausgabe in 3 Reihen stehen auch jetzt noch zum Preise von ℳ 6.75 geb. zur Verfügung.

Gustav von Prielmayer
Der Bauer auf dem Kreuzhofe.
Erzählung aus dem Berchtesgadener Lande.
ℳ 4.—, gebunden ℳ 5.—

Wilhelm von Lieber
Der Schutzgeist.
Novelle, 2. Aufl., gebunden ℳ 2.75.

Memoiren eines Theekessels.
Erzählung, geb. ℳ 3.75.

Sommersprossen.
Humoristisch-satyrische Gedichte.
geb. ℳ 2.50.

a. o. Prof. Dr.
Heidelberger Uni
gr. 8°. VIII, 260 Seite
Man denke nur nicht, das
sitätspredigten und vor Stude
sie sind vielmehr wahrhaft p
Worts und von mächtig erbau
„Wir empfehlen diese Pred
Kampf und Streit des alltägli
zurücksehnen nach der heili
aber jungen Theologen, die
das alte und doch ewig jung
verkündigt."

Blüten aus dem Treibhause der Lyrik.
3. Auflage, illustriert von Max Klinger. geb. ℳ 2.50.

Ueberall

Verlag der Dürr'schen

11. Auflage!

Wartburgbibel

gr. Lexikon 1152 Seiten.

Mit 1 Stich.

Mit oder ohne Familien-Chronik.

Elegant gebunden in Leinen mit Lederrücken

= 6 Mark. =

Eine derartige Billigkeit für eine Bibel in so schöner Ausstattung steht unerreicht da.

M. F. Jul. Bernhard
Biblische Konkordanz
mit kasualen Text- und Allgemeinem Spruchregister.
gr. Lexikon 680 Seiten.
1. Aufl. Brosch. ℳ 6.—, geb. ℳ 9.—

Die Deutschen Reichsgesetze
in Bezug auf
Kirche, Religion und Geistlichkeit
für Geistliche und Religionsdiener aller Bekenntnisse
von J. Bauer, Rechtsgelehrter.
8°. 1891. ℳ 1.80.

Neu
Das Wort
Pr
für alle Sonn- und F
Georg
Dr. u. ord. Professor der The
zu St. P
I. Teil:
24 Bogen brosch.
Empfiehlt sich nicht nur fu
sonder
„Häusliches

Durch alle Buchhandlungen zu beziehen. Bei Einsend

ihnachtsbücher!

AMBROSIUS BARTH in LEIPZIG.

Inhaber: Arthur Meiner.

Neuigkeiten!

ED. HANSLICK

Vom Musikalisch-Schönen.

Ein Beitrag zur Revision der Aesthetik der Tonkunst.

8. Auflage soeben erschienen.

221 Seiten. In gutem Einbande ℳ 3.—

„Das Buch: Vom Musikalisch-Schönen, mit dem H. aller gedankenlosen schiefsinnigen Rednerei über die Präzision der musikalischen Idee das Genick brach, war eine That, welche die Kunstgeschichte unserer Zeit mit dauerbaren Lettern verzeichnet hat. Es thut not, dass man das Buch von Zeit zu Zeit wieder lese, und wir hoffen, ja sind überzeugt, dass die vorliegende Auflage noch lange nicht die letzte sein wird."

Neue Freie Presse.

---

o. Prof. Dr. Paul Mehlhorn

erger Universitätspredigten.

VIII, 260 Seiten. ℳ 3.60, geb. ℳ 4.40.

nur nicht, dass diese Predigten, weil Univer- und vor Studenten gehalten, zu hoch sind; hr wahrhaft populär im edelsten Sinne des mächtig erbauender Kraft."

(Evangelischer Gemeindebote.)

hlen diese Predigten Allen, die aus dem harten eit des alltäglichen Lebens sich immer wieder nach der heiligen Stille in Gott, besonders heologen, die daran lernen können, wie man loch ewig junge Evangelium in neuen Zungen

(Prof. Dr. Berger-Ehrenhain.)

Handelswissenschaftliche Lehrbücher:

Erdmann-König

Grundr. der allg. Warenkunde.

11. Auflage. 600 Seiten mit Figuren.
ℳ 6.75, fein Halbfranz. ℳ 8.

Schiebe-Odermann

Correspondance commerciale.

7. Ed. mit ganz neuen Musterbriefen.
geb. ℳ 5.—

C. G. Odermann

Anleitung zur einfach. u. dopp. Buchhaltung.

7. Aufl. ℳ 5.—, geb. ℳ 6.—

---

erall vorrätig!

Die Kunst der Malerei von J. W. Völker.

3. Aufl. bearb. v. E. Preyer. Neue billige Ausg. ℳ 2, geb. ℳ 3.—

---

rr'schen Buchhandlung in Leipzig.

11. Auflage!

Wartburgbibel

gr. Lexikon 1162 Seiten.

Mit oder ohne Familien-Chronik.

Prachtausgaben:

Mit 15 Stichen berühmter Meister.
Geb. in Chagrin mit Goldschnitt 18 Mark.

Mit 27 Stichen, 12 in Farbendruck.
Geb. in Chagrin mit Goldschnitt 24 Mark.

Neuigkeit.

Wort vom Glauben.

Predigten

onn- und Festtage des Kirchenjahres

von

Georg Rietschel.

rofessor der Theologie u. erster Universitätsprediger zu St. Pauli in Leipzig.

I. Teil: Die Festzeit.

logen brosch. ℳ 6.—, eleg. geb. ℳ 8.—

ch nicht nur jungen Theologen zur Fortbildung, sondern auch als

Häusliches Andachtsbuch".

---

17. Auflage.

Die Küche.

Eine Anleitung zur Führung des Hausstandes nebst 900 vorzüglichen Kochrezepten und einem Speisekalender auf alle Tage des Jahres

von

A. Kuß.

Gebunden ℳ 3.50.

Hoffmann von Fallersleben

50 Kinderlieder

Nach Original- und bekannten Weisen mit Klavierbegleitung von F. Richter. 8. Auflage ℳ 1.50.

Bei Einsendung des Betrages direkt von der Verlagsbuchhandlung.

jeder Buchhandlung zur Ansicht vorgelegt.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhalt.

[illegible]

M. Schmidt: Ueber die Einwirkung [illegible] Säure auf [illegible] verbindungen. (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer) . . . . . [illegible]

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität [illegible]

12. Th. Curtius und L. Pflug: Darstellung von [illegible] Hydrazinen durch Einwirkung von [illegible] Ketonen auf Hydrazinhydrat . . . . . [illegible]

13. Th. Curtius u. H. Lang: [illegible] durch die Azogruppe [illegible] . . . . . [illegible]

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer

7. P. S. Burns: Zur Kenntniss der [illegible] . . . . . [illegible]

8. H. Thieding: Ueber [illegible] und [illegible] Verbindungen . . . . . [illegible]

9. H. Fleischhauer: Ueber die Condensation von [illegible] mit Ketonen . . . . . [illegible]

W. Vaubel: Berichtigung . . . . . [illegible]

Register . . . . . [illegible]

[illegible]